

Reconstructions et réactivité catalytique induites par
contrainte : une étude quantique des dépôts de Pd sur
Ni(110).

Jean-Sébastien Filhol

2 août 2001

Table des matières

1	Introduction	7
1.1	Introduction générale	7
1.2	Contexte expérimental	8
1.2.1	Un peu d'histoire	9
1.2.2	La réactivité	10
1.2.3	STM	11
1.2.4	Les rayons X	11
1.2.5	Récapitulatif général	12
2	Méthodologie	13
2.1	Calcul de la structure électronique	13
2.1.1	L'équation de Schrödinger	13
2.1.2	Approximation de Born-Oppenheimer	14
2.1.3	Théorie de la fonctionnelle de la densité	15
2.2	Les approximations utilisés en DFT	16
2.2.1	La fonctionnelle d'échange corrélation	16
2.2.2	Les pseudopotentiels	17
2.2.3	Les systèmes périodiques et les bases d'ondes planes	18
2.3	Description (brève) de Vasp	20
2.3.1	Caractéristiques de Vasp	20
2.3.2	Schéma de fonctionnement de Vasp	21
2.4	Calcul vibrationnel	21
2.4.1	Développement de l'énergie d'un système	22
2.4.2	Hessienne et vibrations	23
2.4.3	Mise en place de la méthode	24
2.4.4	Limites de la méthode	26
2.5	Mécanique réactionnelle	26
2.5.1	Le chemin réactionnel	26
2.5.2	Analyse topologique	26
2.5.3	Caractérisation des éléments	28
2.5.4	Détermination des états	28
2.5.5	Caractérisation des états de transition	29
2.6	Construction des surfaces modèles	29
2.6.1	Détermination des paramètres des métaux massifs	29
2.6.2	Détermination du vide	30
2.6.3	Construction des surfaces	30
2.6.4	Détermination de la densité de points-k	31
3	Étude théorique de la contrainte de surface	33
3.1	Caractérisation de la contrainte de surface	33
3.1.1	La surface Pd/Ni(110)	34
3.1.2	Contrainte et énergie de contrainte	34
3.2	Reconstruction induite par contrainte	36
3.2.1	Description des surfaces à défauts : $\Lambda \times 1$	36
3.2.2	Séparation des contributions énergétiques	39
3.2.3	Mise en ordre dans la direction [001]	41
3.3	Vision microscopique de la contrainte : modèle J	42

3.3.1	Objectifs	42
3.3.2	Décomposition de l'énergie total d'un système	43
3.3.3	La méthode de la jacobienne locale	43
3.3.4	Algorithme	45
3.3.5	Expression de l'énergie	46
3.3.6	Application à une famille de surface	46
3.3.7	Quelques (petits) défauts	50
3.3.8	Conclusion et perspectives	51
3.4	Annexe I	52
3.5	Annexe II	58
4	Diagramme de phase des Dépôts de Pd sur Ni(110)	69
4.1	Les familles de surfaces	69
4.1.1	Alliages de surface	69
4.1.2	Structures à défauts	74
4.1.3	Structures de dépôt à 2 mono-couches	77
4.1.4	Structures de dépôt à 4 mono-couches	80
4.1.5	Structures de dépôt à 4.5 mono-couches	83
4.2	Construction d'un diagramme de phase	85
4.2.1	Paramètres propres	85
4.2.2	Diagramme de phase	87
4.3	Propriétés électroniques	88
4.3.1	Paramètres électroniques	88
4.3.2	Évolution des paramètres électroniques	89
4.3.3	Conclusion : relation à la réalité ?	90
4.4	Contrainte, alliage, changement de phase et réactivité	90
4.4.1	Transition de phase	90
4.4.2	Comparaison à l'expérience	91
4.4.3	Diagramme de phase Vs réactivité	92
4.5	Annexe	93
5	Caractérisation des dépôts épais	105
5.1	La surface 11x2	105
5.1.1	Construction	105
5.1.2	Structure de la 11x2	107
5.1.3	Stabilité de la 11x2	109
5.2	Comparaison avec l'expérience	112
5.2.1	La diffraction X (et LEED)	112
5.2.2	Images STM	116
5.2.3	Conclusion	117
5.3	Surface modèle pour les dépôts épais	117
5.3.1	Structure du modèle	117
5.3.2	Comparaison des propriétés électroniques	119
5.4	Comprendre la reconstruction	120
5.4.1	Étude de la déformation dans la direction $[0\ 0\ 1]$	120
5.4.2	Étude de la déformation dans la direction $[1\ \bar{1}\ 0]$	122
5.4.3	Variation du volume	124
5.4.4	Mécanismes de la reconstruction	124
5.4.5	Discussion	132
6	Adsorption de C_2H_4 sur Pd(110)	133
6.1	Contexte expérimental	133
6.2	Adsorption de C_2H_4 sur Pd(110)	134
6.2.1	Géométrie et énergies d'adsorption	134
6.2.2	Structures électroniques	137
6.2.3	Calcul de fréquences	144
6.3	Co-adsorption C_2H_4 et H sur Pd(110)	147
6.3.1	Géométrie et énergies d'adsorption	148
6.3.2	Structures électroniques	152

6.3.3	Calcul de fréquence	161
6.4	Discussion	161
7	Mécanisme d'hydrogénation sur Pd(110)	163
7.1	Première hydrogénation	163
7.1.1	Détermination des chemins	164
7.1.2	Chemin réactionnel d'état précurseur le site Top	164
7.1.3	Chemin réactionnel d'état précurseur le site Top90	168
7.1.4	Chemin réactionnel d'état précurseur le site Bridge	171
7.2	Comparaison des chemins	173
7.3	Deuxième hydrogénation	175
7.3.1	Chemin réactionnel	175
7.3.2	États de transitions	176
7.3.3	Structures électroniques	177
7.4	Effet des corrections d'énergie de point 0	178
7.5	Conclusion	179
8	Hydrogénation sur dépôts épais de Pd sur Ni(110)	181
8.1	Adsorption sur les dépôts épais Pd/Ni(110)	181
8.1.1	Adsorption de C_2H_4	181
8.1.2	Adsorption de H	183
8.1.3	Co-adsorption de C_2H_4+H	184
8.2	Première hydrogénation	184
8.2.1	Chemin réactionnel d'état précurseur le site Top	185
8.2.2	Chemin réactionnel d'état précurseur le site Top90	188
8.2.3	Chemin réactionnel d'état précurseur le site Bridge	190
8.2.4	Chemin réactionnel d'état précurseur le site Bridge90	192
8.2.5	Comparaison des chemins de première hydrogénation	194
8.3	Deuxième hydrogénation	195
8.3.1	Chemin réactionnel	195
8.3.2	Structure de l'état de transition	196
8.3.3	Structure électronique	197
8.3.4	Correction de point 0	197
8.4	Étude de l'augmentation d'activité du Pd/Ni(110)	198
8.4.1	Séparation des contributions	198
8.4.2	Étude électronique de C_2H_4 sur Pd/Ni(110)	199
8.5	Conclusion	201
9	Conclusion générale	203
9.1	Conclusion	203
9.2	Perspectives	204
*		

Remerciements

Mes premiers remerciements vont à mes deux directeurs de thèse Philippe Sautet et Daniel Simon qui m'ont encadré au cours de ces trois années de thèse. Je remercie Daniel d'avoir supporté mes allées et venues dans son bureau où j'abusais de son temps pour discuter ma dernière idée, lui présenter ma dernière interprétation. Je remercie Philippe pour les discussions scientifiques, passionnées, et toujours très intéressantes, qui nous ont coûté à tous les deux quelques cafés pariés (Philippe ne me devrais-tu pas encore un café?).

Ensuite, je remercie Bernard Bigot qui été à la fois au cours de ces dernières années, mon directeur de groupe, mon directeur de laboratoire et enfin mon directeur d'Ecole pour m'avoir accueilli. Je tiens aussi à remercier tous les expérimentateurs avec qui j'ai collaboré : Marie-Claire Saint-Lager, Mathieu Abel avec qui j'ai travaillé directement sur les structures des dépôts et qui ont supporté les questions du théoricien et permis de faire avancer mes modèles, Robert Baudoing-Savois, Louis Porte, Pablo Jansen et Jean-Claude Bertolini avec qui les discussions ont toujours été d'un grand intérêt et qui m'ont permis de mieux comprendre la physique et la chimie impliquées dans les surfaces étudiées.

Mes remerciements s'adressent aussi à Messieurs Alain Pasturel et Christain Minot qui ont accepté de rapporter mon travail ainsi qu'à tous les autres membres du jury qui ont accepté de le juger.

Je remercie aussi particulièrement le comité "sauvons la thèse des fautes d'orthographe", composé de H. Jamet, C. Melkonian, C. Morin, D. Simon, qui a fait tout ce qu'il a pu avec le manuscrit initial.

Je tiens à exprimer toute ma sympathie et mon affection à tous les gens qui m'ont entouré, cotoyé, voir supporté au cours de ces trois dernières années qu'ils soient de l'IRC, de l'ENS, de la chimie théorique ou de la stéréochimie. Je citerais particulièrement dans le désordre le plus complet Sylvie Corbel que j'ai croisé lors de ma première année, Vincent Guiral pour sa bonne humeur et malgré son amour de la bourse, P'tit Cédric Morin malgré l'humiliation de servir de répondeur à son harem d'agrégative, Vincent DS Robert pour les discussions scientifiques et d'enseignement et malgré ses prises en traître en lutte gréco-romaine, Christian Root Melkonian, Lord of the computers, malgré l'agression de mon ordinateur et ses tentatives infructueuses de me battre au snooker, Marie-Laure Bocquet malgré ses très mauvaises habitudes vis-à-vis de mes bourrelets (pas si gros que cela), Delphine Cool Humilière pour tous les moments au-dessus et en dessous de l'eau, Gilles Fox Lemercier pour qui la vérité est ailleurs (et les poils aussi), André Titi Deluzet, malgré son négativisme de base et toutes les fois où il a gagné au baby, Laurence Rootbis Besson, même si elle adore me sniffer mes mots de passe, Hélène Jamet pour l'adresse de la pâtisserie pour la soutenance, Sébastien Grognon Petit, le tortionnaire de pingouin, pour me prêter de temps en temps gravité, Guillaume Chicken Poulet pour sa positivité extrémiste et sa gentillesse, Luis Barbosa, pour les coups de mains et les discussions et même si j'ai manqué d'annihiler le réseau d'imprimantes pour connecter son portable, Françoise Delbecq, dite orthographator, qui a su remettre dans le droit chemin une partie de mon orthographe approximative, Max Kolb, Henri Chermette, Wei Dong et Sergueï Borchtch pour les joyeux repas du midi et les discussions scientifiques ou non, Yves Boudeville pour l'évolution *in silico*, Magali Darzac pour les rocks endiablés du mardi soir, Patrick Charmont et les autres RMNistes qui ont partagé mes week-end ces derniers mois, Jean-Christophe Mulatier qui devrait arrêter le foot qui est très mauvais pour sa santé et la chimie qui est mauvaise pour celle de ses voisins d'en face, Mathieu Digne avec qui on aurait pu gagner le tournoi de l'IRC (enfin avec beaucoup de chance), Rémi Cash Anemian, malgré son manque de combativité et toutes les fois où il m'a accidentellement écrasé au baby, Stéphanie Montesinos, Cécile Martineau et Laure Guy pour leur gentillesse et tous les autres que j'ai oubliés.

Enfin, je tiens aussi à remercier toute ma famille (Christelle, papa, maman, Marie, la grand-mère, la marraine etc...) et mes amies et mes amis (Laurence, Pocahontas, Delph, Marie-Joe, Anne, Gilles, Alexis, Lucky, Nicolas, Laurent, Pascal, Arnaud, tous ceux du club de plongée et tous ceux que j'ai oublié de citer et qui peuvent quand même rester mes amis) qui m'ont supporté ces trois dernières années et ont bien voulu paraître intéressés par mon sujet de thèse et surtout qui maintenant sont convaincus que Palladium n'est pas simplement une marque de chaussure.

Chapitre 1

Introduction

1.1 Introduction générale

La catalyse qu'est-ce que c'est ? Cette question est sans aucun doute celle que j'ai le plus souvent entendue de la part des gens non spécialistes qui m'ont côtoyé au cours de mes trois années de thèse. Les catalyseurs peuvent être définis comme les substances qui permettent d'accélérer une réaction chimique sans pour autant être elles-mêmes apparemment transformées, au cours de cette réaction. En général, ces catalyseurs interviennent en faible quantité et peuvent être récupérés intacts à la fin de la réaction. Les catalyseurs les plus connus du public sont ceux que l'on trouve depuis quelques années dans les pots catalytiques de nos voitures : ceux-ci permettent la combustion d'un certain nombre de polluants comme les No_x produits par la combustion de l'essence dans le moteur, et qui sinon seraient rejetés dans l'environnement pour le malheur de nos poumons.

Mais, l'intérêt des catalyseurs ne s'arrête pas là. L'industrie chimique, et en particulier la pétrochimie ou la chimie fine sont de très importants utilisateurs de catalyseurs. En effet, pour qu'une réaction se fasse plus vite, il faut en général la chauffer (ex : les aliments cuisent plus vite dans une cocotte-minute où la température est de 120°C que dans une casserole d'eau bouillante à 100°C). Si l'on trouve un catalyseur pour une réaction, il y a moins besoin de chauffer pour conserver la même vitesse de réaction. Or ce chauffage gagné permet des économies importantes d'énergie et comme le chauffage est moindre, les conditions sont plus douces ce qui permet d'éviter des réactions parasites. Chaque année les catalyseurs industriels permettent d'abaisser énormément les coûts de production.

Aussi, la recherche de nouveaux catalyseurs plus performants est un enjeu majeur. Par exemple, l'hydrogénation des alcènes par les métaux de transition et en particulier le Palladium est une réaction très importante industriellement : on peut citer l'hydrogénation sélective du butadiène ou la purification par hydrogénation sélective du propylène. La quête vers des catalyseurs plus actifs a en particulier été relancée en catalyse hétérogène, par l'obtention d'un nouveau type de surface constituée par le dépôt d'un certain métal sur un autre. Ces surfaces sont appelées surfaces bimétalliques. Ces composés ont montré des propriétés extrêmement intéressantes dans différents domaines comme le magnétisme, la structuration de surface, la catalyse. Ces dépôts peuvent améliorer ou même complètement transformer un certain nombre de propriétés d'une surface et en particulier augmenter leur activité catalytique pour une réaction donnée.

Cependant, les réactions chimiques sur les catalyseurs simples comme le Pd sont encore assez mal connues même si des efforts théoriques importants ont été menés ces dernières années. L'étude des surfaces bimétalliques se heurte à la complexité intrinsèque de ces surfaces qui peuvent être constituées de plusieurs phases. Or, il est nécessaire d'avoir une bonne idée de leur structure de manière à déterminer l'environnement des atomes qui la constituent et qui jouent un rôle très important pour moduler la réactivité de ces surfaces. Dans cette thèse nous ne considérerons pas simplement un système modèle arbitraire, mais au contraire nous essaierons d'étudier des systèmes réalistes. De plus, nous reviendrons sur un certain nombre de paramètres macroscopiques comme la contrainte et nous essaierons de leur donner une définition au niveau de l'atome.

Dans cette thèse, nous tenterons d'apporter une définition plus précise de la contrainte de surface au niveau atomique et nous l'appliquerons au cas d'une monocouche épitaxiale de Pd/Ni(110) (la surface (110) est présentée dans la figure 1.1.

Nous montrerons que cette contrainte peut induire des reconstructions importantes de surface. A partir de là nous construirons le diagramme de phases partiel des surfaces Pd/Ni(110). Nous montre-

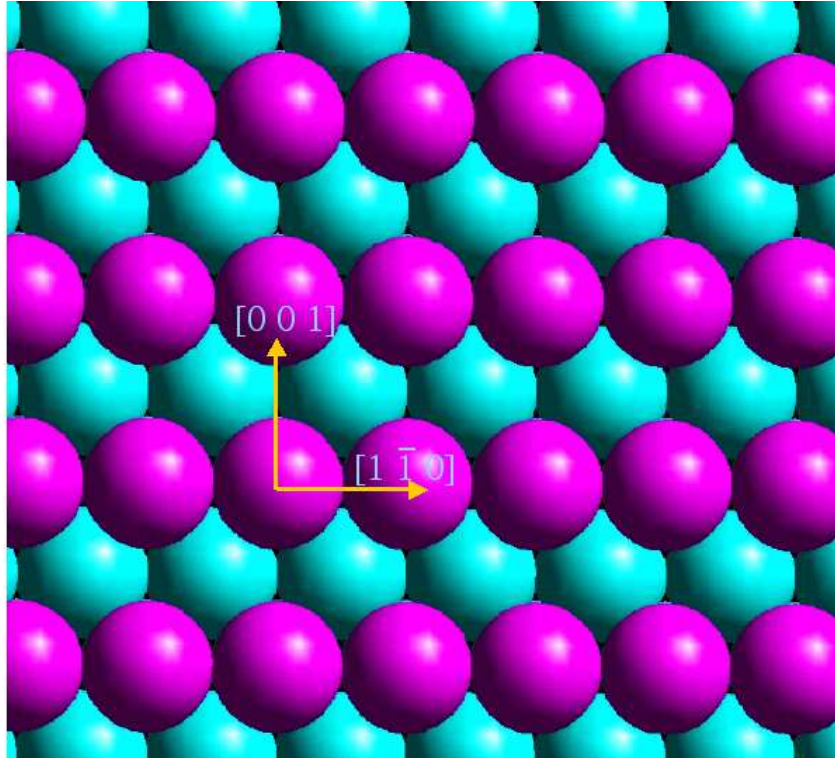


FIG. 1.1 – Surface Ni(110) et ses orientations. Les atomes foncés sont ceux de première couche et les clairs, ceux de deuxième couche. On a représenté les deux directions cristallographiques caractéristiques de cette surface.

rons qu'un certain nombre de paramètres entre en compétition et induit ce diagramme. Nous verrons que l'épitaxie sur substrat Ni peut maintenir la surface de Pd dans une phase normalement instable pour les hauts taux de recouvrement. Nous verrons qu'un simple jeu sur les paramètres d'épitaxie du système suffit à induire une transition de phase. Nous montrerons que ces surfaces possèdent des propriétés électroniques qui peuvent varier fortement laissant penser qu'elles possèdent toute une gamme de réactivité.

Nous étudierons les mécanismes d'adsorption d'une molécule test, l'éthylène, sur la surface de référence du Pd(110). Nous montrerons que même la simple détermination des sites d'adsorption de l'éthylène sur celle-ci peut réserver quelques surprises. Ensuite nous porterons notre attention sur la réaction d'hydrogénation de l'éthylène sur cette surface et nous en déduirons quelques chemins réactionnels.

Le coeur de l'étude vient à la fin de cette thèse. Il s'agit de représenter la réaction de l'éthylène sur les dépôts épais (4 monocouches) de Pd/Ni(110). Nous déterminerons une surface modèle qui représente de manière satisfaisante les surfaces réelles. Nous trouverons ensuite les états d'adsorption de l'éthylène, puis ceux de co-adsorption avec de l'hydrogène (dans la limite des faibles taux de couverture). Et, nous trouverons les chemins d'hydrogénation de l'éthylène. Enfin, nous comparerons ces chemins à ceux obtenus pour les surfaces Pd(110) et nous tenterons de comprendre ce qui permet l'amélioration de la cinétique d'hydrogénation sur ces surfaces.

1.2 Contexte expérimental

Les surfaces métalliques sont étudiées depuis très longtemps pour leurs propriétés magnétiques, chimiques, catalytiques, structurales, mais aussi du point de vue théorique[1, 2, 3, 4, 5, 6]. Mais, depuis une dizaine d'années l'intérêt pour les dépôts d'un métal sur un autre est important du fait de leur très grande richesse de propriétés et de structures[7]. D'une part ces composés possèdent une grande diversité de propriétés physiques et chimiques[8, 9], mais de plus peuvent subir des reconstructions complexes conduisant à la formation de réseaux de structures de taille nanométrique[10, 11].

Le partenariat scientifique en Rhône-Alpes

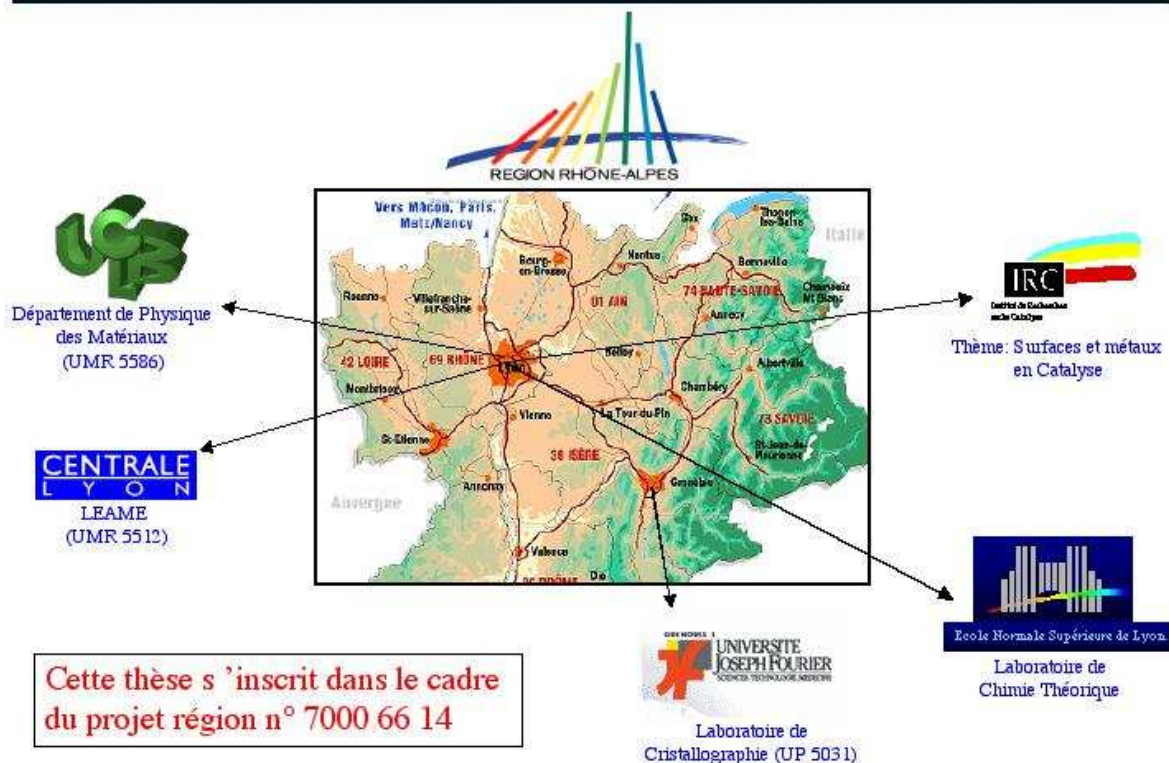


FIG. 1.2 – Collaboration en Rhône-Alpes pour les dépôts Pd/Ni(110).

1.2.1 Un peu d'histoire

En particulier, les dépôts bimétalliques Pd/Ni(110) furent étudiés à l'Institut de Recherches sur la catalyse (IRC) dans le laboratoire de J.-C. Bertolini[12]. Les dépôts de Pd (de diamètre métallique 2.75 Å) présentent un fort désaccord de maille avec le substrat Ni (de diamètre métallique 2.49 Å), ce qui correspond à une déformation en compression de 9% pour les Pd en épitaxie. Malgré cette importante différence de taille les Pd gardent une croissance de type couche par couche. Les premiers résultats, principalement LEED (Low Energy Electron Diffraction) ont montré que les surfaces Pd/Ni(110) reconstruisaient avec des reconstructions dépendantes de l'épaisseur du dépôt. De plus, l'activité catalytique (i.e. le nombre de molécules transformées par unité de surface de catalyseur et par unité de temps) pour l'hydrogénation des doubles liaisons du butadiène montre une augmentation qui peut être énorme. Il fut trouvé une augmentation de l'activité de plus de deux ordres de grandeurs par rapport à l'activité du Ni(110) (x360) et d'un ordre de grandeur par rapport à celle du Pd(110) (x34), pour les dépôts de 4 M.C. (monocouches). Mais, le plus étonnant est que l'augmentation de l'activité catalytique n'est pas continue, mais semble plutôt en dents de scie (cf. fig. 1.3). Ces surfaces sont donc des catalyseurs intéressants et présentent des caractéristiques structurales intrigantes. Pour cela, une collaboration entre plusieurs laboratoires (cf. fig 1.2) s'est mise en place sous l'égide de la région Rhône-Alpes (contrat n° 7000 66 14) :

l'Institut de recherches sur la catalyse avec J.-C. Bertolini (en réactivité), P. Sautet (modélisation) ;

l'École Centrale de Lyon avec le laboratoire STMS de L. Porte (images STM (scanning tunneling microscopy)) ;

l'Université J. Fourier de Grenoble avec le Laboratoire de cristallographie avec M.-C. St Lager et Robert Baudoing-Savois (rayons X rasants) ;

l'Université Claude Bernard (Lyon) et le département de physique des matériaux avec P. Jansen.

l'École Normale Supérieure de Lyon avec D. Simon et moi-même (modélisation). La synergie entre ces différents groupes a permis de lever un coin du voile qui recouvrait ces systèmes en permettant de les étudier sur plusieurs niveaux à la fois structuraux, de réactivité et théorique. Le travail décrit

dans cette thèse essaie de faire le lien entre les informations obtenues au travers de ces différentes techniques.

1.2.2 La réactivité

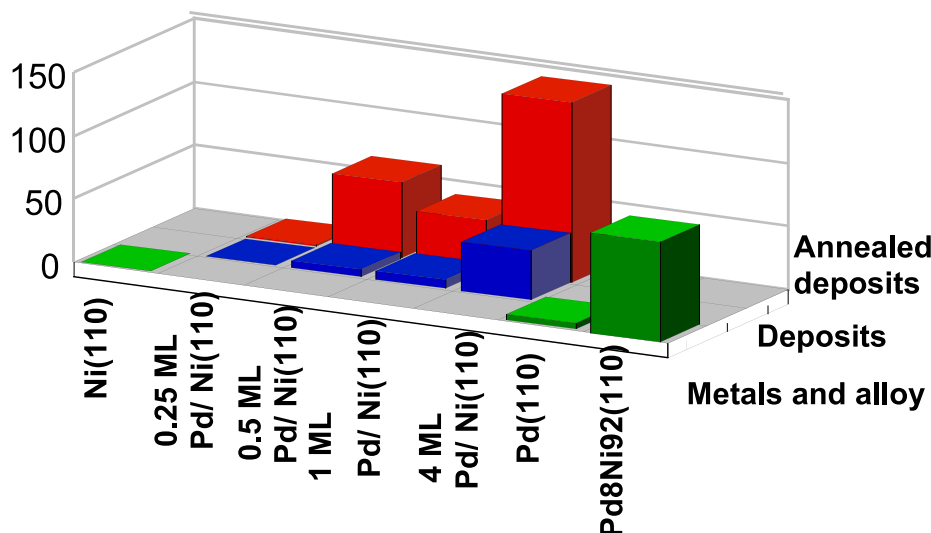


FIG. 1.3 – Evolution de la réactivité des surfaces Pd/Ni(110) en fonction du dépôt de Pd et du recuit.

La réactivité de ces dépôts a elle aussi été précisée, et en particulier, elle montre une variabilité importante avec la quantité de Pd déposée et avec le recuit effectué. Le recuit semble important pour obtenir des structures actives. Les dépôts avant recuit étant souvent faiblement ordonnés, cela laisse supposé que la mise en ordre de ces structures est très importante pour la réactivité.

On observe, aussi, avec l'augmentation de réactivité une conservation de la régiosélectivité de l'hydrogénation du butadiène[13, 14]. Les résultats sont récapitulés dans la figure 1.3. Un fait expérimental intéressant est que l'augmentation de l'activité catalytique est observée pour l'hydrogénation des deux doubles liaisons du butadiène. Ce fait est important, car cela laisse penser que l'hydrogénation de l'éthylène sur ces systèmes est elle aussi augmentée, et donc que pour une étude expérimentale la molécule d'éthylène peut être une bonne molécule test.

Les résultats expérimentaux confirment l'augmentation importante de réactivité : par comparaison, l'activité du Pd(110) pour la réaction d'hydrogénation est de $4.3 \cdot 10^{15} \text{ molécules.cm}^{-2}.\text{s}^{-1}$. Donc, même pour les dépôts faibles (0.5ML), on observe une activité catalytique beaucoup plus grande que celle des surfaces Ni(110) ou Pd(110).

Cependant, pour comprendre théoriquement cette réactivité, il est nécessaire de la comparer avec une référence. Cette référence est simplement la surface Pd(110), sur laquelle un nombre important d'études expérimentales ont été réalisées depuis plusieurs dizaines d'années. Or, même l'hydrogénation catalytique des alcènes sur Pd(110) qui est une réaction connue depuis très longtemps, reste imparfaitement comprise du point de vue théorique et peut révéler un certain nombre de surprises...

1.2.3 STM

Les premiers résultats expérimentaux de cette recherche furent obtenus par l'équipe de STM, qui réussit à obtenir des résolutions nanométriques de ces dépôts[13, 15]. Comme cela avait été trouvé en LEED, les surfaces bimétalliques pour les dépôts suffisamment importants (cf. table 1.1) présentent des reconstructions dans la direction $[1 \bar{1} 0]$ qui ont la forme d'une oscillation périodique (cf. fig.1.4) en phase dans la direction $[0 0 1]$.

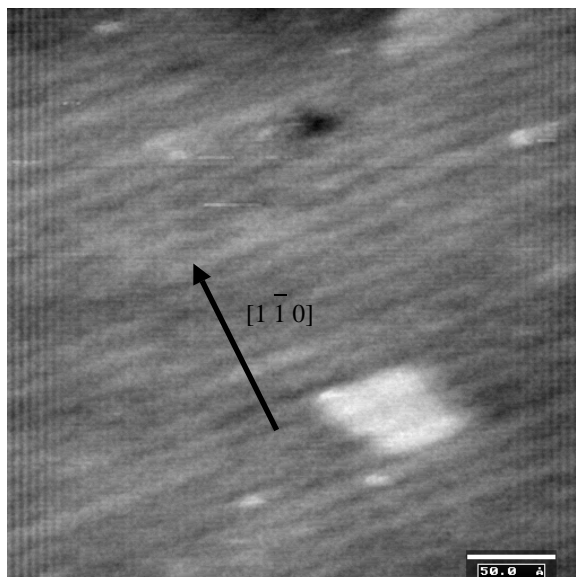


FIG. 1.4 – Image S.T.M. d'une surface Pd/Ni(110) pour un dépôt de 4 mono-couches de Pd.

De plus, le STM confirme que les surfaces sont différentes selon le taux de couverture considéré passant de structures non ordonnées à des structures ordonnées de tailles différentes. Ces structures ont une période caractéristique qui peut atteindre 25 Å pour les dépôts épais. Cependant, le STM ne permet de déterminer que la structure des atomes de surface et ne donne pas d'information sur l'organisation en profondeur du dépôt en particulier des dépôts épais.

1.2.4 Les rayons X

L'étude des dépôts Pd/Ni(110) à l'aide des rayons X en incidence rasante réalisée à l'ESRF permet une caractérisation très précise de la structure de ces dépôts, jusqu'à plusieurs couches de profondeur. Une série de campagnes a été réalisée qui a permis d'acquérir un certain nombre de données de diffraction en particulier pour les dépôts de 4 couches. Le problème est alors que ces dépôts sont fort complexes car ils correspondent à des reconstructions 11×2 sur plusieurs couches d'épaisseur. Le problème que rencontre l'équipe de rayon X est d'obtenir un modèle qu'ils puissent utiliser pour caractériser leur structure. Du point de vue théorique la modélisation d'une telle surface représente un défi important du fait du très grand nombre d'atomes mis en oeuvre et reste à la limite des tailles de système que l'on peut calculer actuellement.

1.2.5 Récapitulatif général

Dans la table 1.1 sont présentés le résumé des différentes structures obtenues par les équipes expérimentales sur les dépôts Pd/Ni pour divers taux de couverture.

Couverture en Pd (MC)	0	0.1	0.25	0.5	1.0	1.5	2.0	4.0
LEED	1x1	1x1	-	pas de tache	-	-	Λ x2	9-11x2
Diff X	1x1	-	-	1x1	12x1	1x1 / 6x1	-	11x2
S.T.M.	1x1	alliage en bord de marche	-	-	9-10x1	-	6-7x1	9-10x2
Réactivité (10^{15} molécules. $\text{cm}^{-2}.\text{s}^{-1}$)	0.4	-	2.2	68.6	46.0	-	-	145

TAB. 1.1 – Résultats expérimentaux sur les dépôts Pd/Ni(110). La réactivité est donnée pour l'hydrogénation du butadiène.

On observe dans ce tableau que la réactivité et la structure semblent corrélées. La question que l'on va tenter de résoudre au cours de cette thèse est : y a-t-il un lien entre structure de surface et réactivité? Pour cela il va être nécessaire de déterminer les structures de surface en accord avec l'expérience. Puis, sur ces surfaces réalistes, il faut étudier une réaction chimique. Enfin, il restera à comprendre les différences de réactivité.

Chapitre 2

Méthodologie

Dans ce chapitre, nous allons nous intéresser aux bases théoriques des calculs quantiques que nous avons utilisés. Nous verrons aussi les méthodes utilisées pour obtenir le spectre de vibration d'un système, les états de transitions lors d'une réaction. Enfin, nous verrons la construction des surfaces de référence.

2.1 Calcul de la structure électronique

Le calcul de la structure électronique des molécules et des solides est une discipline qui est née au cours du siècle dernier et qui a connu un développement fulgurant ces quarante dernières années, parallèle à l'augmentation exponentielle de la puissance de calcul des ordinateurs. Cependant, cet essor n'a été possible que grâce aux efforts de nombreux physiciens et chimistes théoriciens qui se sont succédés depuis l'avènement de la mécanique quantique jusqu'au prix Nobel de W. Kohn et J.A. Pople en 1998. Le point de départ de tous ces développements reste l'équation de Schrödinger, qui peut avoir une autre utilité que de servir à martyriser des chats (en les enfermant dans des boîtes avec des particules radioactives).

2.1.1 L'équation de Schrödinger

L'équation de Schrödinger qui peut être vue comme un développement de l'équation de Dirac est l'équation maître du physico-chimiste théoricien. Elle permet de trouver les énergies et les kets associés aux régimes stationnaires d'un système donné. Cette équation, pour un système composé de n_e électrons liés, de coordonnées d'espace \vec{r}_i et de n_N noyaux de charge $Z_N e$, de masse m_N et de coordonnées d'espace \vec{R}_i prend la forme :

$$H\psi_n(\{\vec{r}_i\}, \{\vec{R}_N\}) = E_n\psi_n(\{\vec{r}_i\}, \{\vec{R}_N\}) \quad (2.1)$$

avec H l'hamiltonien du système, ψ_n la fonction d'onde du système associée au niveau d'énergie E_n , où n est un nombre entier introduisant la quantification de l'énergie du système. On introduit la condition de normalisation de la fonction d'onde :

$$\langle \psi_n | \psi_n \rangle = 1 \quad (2.2)$$

Le développement de l'hamiltonien électronique H de notre système s'écrit :

$$H = -\frac{\hbar^2}{2} \left(\sum_{i=1}^{n_e} \frac{\Delta_i}{m_e} + \sum_{N=1}^{n_N} \frac{\Delta_N}{m_N} \right) + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \cdot \left(\sum_{i=1}^{n_e} \sum_{j < i} \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} + \sum_{N=1}^{n_N} \sum_{N' < N} \frac{Z_N \cdot Z_{N'}}{|\vec{R}_N - \vec{R}_{N'}|} - \sum_{i=1}^{n_e} \sum_{N=1}^{n_N} \frac{Z_N}{|\vec{R}_N - \vec{r}_i|} \right) \quad (2.3)$$

Les termes contenant les laplaciens Δ_i et Δ_N représentent l'énergie cinétique respectivement des électrons et des noyaux. Les trois autres termes correspondent respectivement aux interactions électrostatiques électrons-électrons, noyaux-noyaux et noyaux-électrons. De plus, le principe de Fermi

impose pour les fermions que sont les électrons, le fait que la fonction d'onde soit antisymétrique pour l'échange de deux fermions :

$$|\psi_n(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_i, \dots, \vec{r}_k, \dots, \vec{r}_{n_e}, \{\vec{R}_N\})\rangle = -|\psi_n(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_k, \dots, \vec{r}_i, \dots, \vec{r}_{n_e}, \{\vec{R}_N\})\rangle \quad (2.4)$$

Ce principe réduit l'espace des phases des systèmes d'électrons et a des conséquences importantes sur la structure des fonctions d'ondes permises pour un système électronique donné.

De même, pour les noyaux de même espèce le principe de Fermi s'applique selon qu'ils soient des fermions ou des bosons réduisant leur espace des phases accessibles.

Toutes les propriétés observables du système électrons-noyaux (à part les termes relativistes) sont contenues dans cette équation. Il suffit donc de la résoudre pour avoir accès aux états du système et à ses propriétés physiques et chimiques.

Mais, la résolution de ce système est un problème à $(n_e + n_N)$ -corps en interaction. Sans simplification la résolution, même numérique de ce système est impossible à réaliser, même pour de tout petits systèmes. Donc, pour résoudre cette équation, il est nécessaire d'utiliser un certain nombre d'approximations.

2.1.2 Approximation de Born-Oppenheimer

Classiquement, lorsque l'on étudie un problème de type atomique, la première approximation que l'on est amené à faire est de confondre le barycentre du système noyau-électron avec le noyau du fait de la très grande différence de masse entre les deux particules : le plus léger noyau qui est celui de l'atome d'hydrogène est constitué d'un seul proton qui reste cependant 1836 fois plus lourd qu'un électron. Cela revient à simplement considérer que l'électron évolue dans le potentiel créé par un noyau fixe dans l'espace.

Du point de vue quantique, on peut supposer l'indépendance du mouvement nucléaire par rapport au mouvement électronique. Les électrons "suivent" la trajectoire des noyaux, en modifiant leur fonction d'onde très rapidement devant l'échelle de temps des noyaux. Donc, on recherche une solution de $|\psi_n\rangle$ sous la forme :

$$|\psi_n(\{\vec{r}_i\}, \{\vec{R}_N\})\rangle = \sum_{j=1}^{\infty} |\Pi_j(\{\vec{R}_N\})\rangle \otimes |\phi_{j, \vec{R}_N}(\{\vec{r}_i\})\rangle \quad (2.5)$$

où les $|\phi_j\rangle$ vérifient l'équation :

$$H'|\phi_j\rangle = U_j(\{\vec{R}_N\})|\phi_j\rangle \quad (2.6)$$

H' est l'hamiltonien électronique où les paramètres $\{\vec{R}_N\}$ des noyaux sont considérés comme des paramètres fixes lors de la résolution de l'équation. $U_j(\{\vec{R}_N\})$ est alors l'énergie électronique du système et dépend alors des positions des noyaux. L'hamiltonien H' s'exprime sous la forme :

$$H' = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_{i=1}^{n_e} \Delta_i + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \cdot \left(\sum_{i=1}^{n_e} \sum_{j < i} \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} + \sum_{N=1}^{n_N} \sum_{N' < N} \frac{Z_N \cdot Z_{N'}}{|\vec{R}_N - \vec{R}_{N'}|} - \sum_{i=1}^{n_e} \sum_{N=1}^{n_N} \frac{Z_N}{|\vec{R}_N - \vec{r}_i|} \right) \quad (2.7)$$

Les $|\Pi_j(\{\vec{R}_N\})\rangle$ vérifient l'équation :

$$H_N |\Pi_j\rangle = E_{j,m,l} |\Pi_j\rangle \quad (2.8)$$

avec :

$$H_N = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_{N=0}^{n_N} \frac{\Delta_N}{m_N} + U_j(\{\vec{R}_N\}) \quad (2.9)$$

j est l'indice sur l'état électronique du système, m sur le mode propre vibrationnel considéré et l sur le niveau d'excitation de ce mode propre.

Ces systèmes d'équations ne sont vérifiés que dans le cas de l'approximation de Born-Oppenheimer [16] qui consiste alors à négliger les grandeurs :

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{\hbar^2}{2m_N} \langle \psi_p | \Delta_N \cdot | \psi_j \rangle \\ \left| \frac{\hbar^2}{2m_N} \langle \psi_p | \nabla_N \cdot | \psi_j \rangle \cdot \nabla_N \Pi_j \right| \end{array} \right. \quad (2.10)$$

devant l'énergie $E_{j,m,t}$ des noyaux.

Les termes ci-dessus correspondent à l'énergie transférée aux électrons par les déplacement nucléaires permettant l'excitation de la fonction d'onde électronique d'un niveau électronique vers un autre. Dans les cas classiques de chimie quantique, on se limite à des systèmes dans leur état vibrationnel fondamental ou à leurs premiers niveaux excités, ce qui induit de faibles énergies cinétiques nucléaires et donc de faibles transferts possibles, d'autant plus faibles que la masse intervient au dénominateur des expressions précédentes (elle peut devenir très importante dans le cas des métaux de transition). Cependant dans les cas d'importants mouvements atomiques comme dans les collisions, les transferts d'énergie noyau-électron deviennent fortement probables et l'approximation de Born-Oppenheimer n'est plus valable. De même pour les métaux à température nulle, en l'absence de gap énergétique $\langle \psi_p | \Delta_N \cdot | \psi_j \rangle$ devient non négligeable et on ne peut pas forcément négliger ce terme. Par contre en présence d'une température finie le mouvement "désordonné" des noyaux tend à rompre la cohérence avec les états électroniques et le peuplement des états vacants tend à moyenniser le couplage $\langle \psi_p | \Delta_N \cdot | \psi_j \rangle$ vers 0.

La séparation des fonctions d'onde électroniques et nucléaires permet de simplifier énormément la résolution de l'équation de Schrödinger en passant d'un système de $n_N + n_e$ particules interagissant à deux systèmes de taille n_N et n_e qui sont en plus homogènes pour les électrons (il est plus simple de traiter un problème où toutes les particules sont de la même espèce).

Dans la pratique, on résout l'hamiltonien électronique d'abord, on trouve la dépendance de $U\{\vec{R}_n\}$ avec les $\{\vec{R}_n\}$ et ensuite on résout l'équation nucléaire. On obtient alors une bonne approximation de la fonction d'onde totale.

2.1.3 Théorie de la fonctionnelle de la densité

Nous venons de voir que lorsque l'on se place dans l'approximation de Born-Oppenheimer, les noyaux et les électrons se trouvent découplés. Il reste cependant à résoudre l'hamiltonien électronique $H'(\{\vec{R}_N\})$, où les $\{\vec{R}_N\}$ sont des paramètres fixés pendant le calcul. C'est encore un problème à n_e -corps, donc encore impossible à résoudre directement par intégration de l'équation de Schrödinger dès que l'on dépasse quelques électrons. Or pour modéliser de manière satisfaisante des systèmes réels, il faut pouvoir résoudre cette équation pour des centaines voire des milliers d'électrons.

Un premier pas vers cette résolution s'est produit très tôt dans l'histoire de la mécanique quantique lorsque, dans les années 20, Thomas et Fermi ont montré que l'énergie d'un gaz homogène d'électrons est fonction de sa densité électronique. L'idée, alors, de Hohenberg et Kohn fut que ce principe démontré dans le cas idéal d'un gaz homogène d'électrons pouvait se généraliser à tout système électronique (en particulier les molécules et autres surfaces...). Ils démontrèrent ce théorème (théorème de Hohenberg et Kohn (HK)), que l'on peut formuler sous la forme[17] :

- La densité électronique $\rho(\vec{r})$ de l'état fondamental d'un système détermine de manière unique le potentiel externe agissant sur les électrons d'un système.

La réciproque est bien sûr vraie. Ils ont aussi montré que l'énergie de ce système était fonction simplement de $\rho(\vec{r})$. Et, quelques années plus tard, Lévy a montré que la densité électronique de l'état fondamental d'un système électronique minimise l'énergie de ce système. Ceci permet d'écrire l'énergie exacte de l'état fondamental sous la forme d'une fonctionnelle dépendant seulement de la densité électronique :

$$E_f(\rho(\vec{r})) = T(\rho(\vec{r})) - \int \rho(\vec{r}) \left(\sum_{N=1}^{n_N} \frac{Z_N}{|\vec{R}_N - \vec{r}|} \right) d\vec{r} + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}d\vec{r}' + E_{XC}(\rho(\vec{r})) \quad (2.11)$$

Le premier terme est l'énergie cinétique d'un gaz d'électrons interagissant, le deuxième terme est le terme d'interaction électrostatique électron-noyau, le troisième est le terme de répulsion électrostatique électron-électron et enfin le terme $E_{XC}(\rho(\vec{r}))$ contient les termes liés à l'échange (anti-symétrisation de la fonction d'onde), la corrélation (i.e. le fait que statiquement des électrons d'énergie quasi-dégénérée puissent s'échanger et que dynamiquement les électrons peuvent "s'éviter" pour minimiser leur énergie) et l'auto-interaction (liée à la forme du terme de répulsion électron-électron).

Si on connaissait l'expression de $T(\rho(\vec{r}))$ et $E_{XC}(\rho(\vec{r}))$, le problème consisterait à simplement trouver la fonction $\rho(\vec{r})$ qui minimise l'énergie et on se rapprocherait d'un problème de statique des fluides. Mais malheureusement le terme $T(\rho(\vec{r}))$ pour un système d'électrons en interaction est très mal connu. Alors, l'idée de Kohn et Sham est de remplacer ce terme par un terme T_0 d'énergie cinétique d'électrons non interagissant et de mettre les termes inconnus dans une nouvelle fonctionnelle

d'échange-corrélation E_{XC}^0 qui prend en plus en compte les écarts de l'énergie cinétique réelle à l'énergie cinétique des électrons indépendants. L'énergie cinétique d'électrons non interagissant se trouve très simplement lorsque l'on décompose $\rho(\vec{r})$ sur une base d'orbitales mono-électroniques. Alors, Kohn et Sham [18] proposent de résoudre le système d'équations auto-cohérentes suivant qui permet de trouver la fonction $\rho_0(\vec{r})$ qui minimise l'énergie du système :

$$\begin{cases} \left(-\frac{\hbar^2}{2m_e} \Delta - \frac{e}{4\pi\epsilon_0} \left(\sum_{N=1}^{n_N} \frac{Z_N}{|\vec{R}_N - \vec{r}|} + \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' \right) + V_{XC}(\rho(\vec{r})) \right) \psi_i(\vec{r}) = \epsilon_i^{KS} \psi_i(\vec{r}) \\ \rho(\vec{r}) = \sum_{i=0}^{i < n_e} n_i |\psi_i(\vec{r})|^2 e \end{cases} \quad (2.12)$$

ϵ_i^{KS} , $\psi_i(\vec{r})$ étant respectivement les valeurs propres et les fonctions d'onde propres mono-électroniques (dites de Kohn-Sham) à partir desquelles, on détermine la densité électronique $\rho(\vec{r})$, n_i est l'occupation de la fonction d'onde i . $V_{XC}(\vec{r})$ est le potentiel d'échange-corrélation relié à l'énergie d'échange-corrélation E_{XC}^0 par $V_{XC}(\vec{r}) = \frac{\partial E_{XC}^0(\rho)}{\partial \rho}$. En remplaçant dans l'équation 2.11, l'énergie cinétique et la densité électronique par celles trouvées en résolvant le système ci-dessus, on trouve l'énergie totale du système :

$$E_f(\rho_0(\vec{r})) = \sum_{i=1}^{n_e} n_i \epsilon_i^{KS} - \int \rho_0(\vec{r}) \left(\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{N=1}^{n_N} \frac{Z_N e}{|\vec{R}_N - \vec{r}|} + V_{XC}(\rho_0(\vec{r})) \right) d\vec{r} + E_{XC}^0(\rho_0(\vec{r})) + E_{NN'} \quad (2.13)$$

$$\text{Avec } E_{NN'} = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_{N=1}^{n_N} \sum_{N' < N} \frac{Z_N \cdot Z_{N'}}{|\vec{R}_N - \vec{R}_{N'}|}$$

Jusqu'à maintenant, il faut noter qu'à part l'approximation de Born-Oppenheimer, les transformations de Kohn-Sham sont des transformations *exactes*. Le problème de N électrons en interaction complète est remplacé par un problème de N électrons indépendants interagissant avec la densité électronique totale, ce qui simplifie énormément les calculs. Ainsi, la DFT se montre la méthode de choix pour la résolution de gros systèmes (plusieurs centaines d'atomes), alors que les autres méthodes de chimie quantique de type "ab initio" comme la méthode Hartree-Fock restent cantonnées à quelques dizaines d'atomes malgré l'augmentation constante de la puissance des ordinateurs.

Le problème de la formulation de Kohn-Sham est tout simplement que le terme $E_{XC}^0(\rho)$ est un terme qui n'est pas strictement connu, même s'il se comporte comme un terme correctif. Pour obtenir des calculs quantitatifs avec cette approche, il faut absolument en obtenir une bonne approximation.

2.2 Les approximations utilisés en DFT

2.2.1 La fonctionnelle d'échange-corrélation

Comme nous l'avons vu précédemment les équations de Kohn-Sham contiennent un terme a priori inconnu qui est la fonctionnelle d'échange-corrélation $E_{XC}^0(\rho(\vec{r}))$. Or, la connaissance de ce terme est centrale pour obtenir un calcul quantitatif, car tous les autres termes des équations de Kohn-Sham sont connus exactement.

La fonctionnelle d'échange-corrélation est une grandeur dépendant a priori de plusieurs paramètres (structure de la densité électronique, énergie cinétique, etc...). Elle doit cependant respecter un certain nombre de contraintes sur son intégrale (trou d'échange-corrélation), sur son comportement asymptotique pour les fortes et faibles densités.

Mais, historiquement, comme cette dépendance était complexe, et que le seul système pour lequel on connaissait assez bien cette fonctionnelle était le système du gaz uniforme d'électrons, les premières fonctionnelles consistaient simplement à utiliser celle de ce gaz d'électrons pour approcher localement celle d'un système réel. L'énergie d'échange-corrélation s'écrit alors :

$$E_{XC}^0(\rho(\vec{r})) = \int \epsilon_{XC}(\rho(\vec{r})) \rho(\vec{r}) d\vec{r} \quad (2.14)$$

où ϵ_{XC} est l'énergie d'échange-corrélation par électron pour un gaz homogène d'électrons de densité ρ .

Cette approche donna naissance aux fonctionnelles LDA (Local Density Approximation). Les résultats obtenus par cette approche simple se révélèrent étonnamment bons, principalement pour les systèmes globalement isotropes. Aussi, toute une famille de paramétrisation de fonctionnelles d'échange-corrélation ont vu le jour : Wigner[19], Kohn-Sham[18], Vosko-Wilk-Nusair[20], Perdew-Zunger[21].

Lorsque l'on veut étudier des systèmes magnétiques, il faut prendre en compte la polarisation de spin. Pour cela, on fait dépendre la fonctionnelle d'échange-corrélation de la densité des électrons up et down :

$$E_{XC}^0(\rho(\vec{r})) = \int \epsilon_{XC}(\rho_{\uparrow}(\vec{r}), \rho_{\downarrow}(\vec{r}))\rho(\vec{r})d\vec{r} \quad (2.15)$$

Cette approximation de la fonctionnelle est appelée LSDA (Local Spin Density Approximation). Cependant, l'approche LDA, atteint ses limites lorsque l'on étudie des systèmes fortement anisotropes où la densité électronique varie fortement (comme par exemple les surfaces, certaines molécules etc...). Aussi, la correction la plus simple est d'introduire le développement à l'ordre supérieur de la fonctionnelle d'échange corrélation (qui pour l'instant était considérée comme constante de la densité). On introduit des corrections de type gradient (d'où le nom de ces paramétrisations dites GGA pour Generalized Gradient Approximation). Elles permettent de rendre compte de l'évolution de E_{XC}^0 pour une variation spatiale, ou une grande anisotropie de la densité. E_{XC}^0 s'écrit alors :

$$E_{XC}^0(\rho(\vec{r})) = \int \epsilon_{XC}(\rho(\vec{r}), \nabla\rho(\vec{r}))\rho(\vec{r})d\vec{r} \quad (2.16)$$

Ces fonctionnelles reproduisent bien le comportement de nombreux systèmes et améliorent dans de nombreux cas les résultats structuraux, énergétiques, etc.... On peut citer la fonctionnelle que nous utiliserons dans cette thèse : Perdew-Wang 91 (PW 91)[22], mais de nombreuses autres fonctionnelles existent : Perdew (P86)[23], Becke(B88)[24], et autre Becke96(B96)[25]...

La fonctionnelle d'échange corrélation reste la principale approximation des calculs DFT, même si leur qualité s'améliore constamment avec par exemple l'apparition de fonctionnelles non locales, etc... Mais, d'autres approximations sont nécessaires pour pouvoir gérer de gros systèmes.

2.2.2 Les pseudopotentiels

Lorsque l'on étudie les métaux de transition, on se heurte rapidement au nombre d'électrons à traiter. Le Palladium, par exemple possède 46 électrons. Mais sur ces électrons, les électrons de coeur ne contribuent quasiment pas à la liaison chimique. Aussi, il est intéressant de posséder une méthode qui permette d'utiliser seulement les électrons de valence. Une première approximation serait tout simplement de geler la configuration électronique des atomes de coeur et de considérer les électrons de valence comme évoluant dans le potentiel fixe ainsi généré. Cette idée est la base des pseudopotentiels.

On peut aller plus loin dans la simplification du problème en remplaçant le coeur gelé de l'atome par un potentiel effectif (le pseudopotentiel[26]). Le principal inconvénient des fonctions d'onde des électrons de valence est que pour maintenir l'orthogonalité aux fonctions d'onde de coeur, elles doivent osciller fortement près du noyau. Or, ces oscillations pour être correctement décrites induisent un surcoût de calcul. De plus, ce qui est intéressant pour le chimiste est plus le comportement de la fonction d'onde au niveau de la liaison chimique plutôt qu'au niveau du coeur.

Pour simplifier, on définit un pseudopotentiel qui vérifie un certain nombre de propriétés. Ce pseudopotentiel induit des variations de potentiel plus faibles que dans le cas du potentiel de coeur réel. La fonction d'onde est alors remplacée par une pseudo-fonction d'onde beaucoup plus "douce" (i.e. présentant moins de noeuds), qui coïncide après un certain rayon (ici r_c) avec la fonction d'onde réelle (cf. fig. 2.1).

Les pseudopotentiels doivent de plus prendre en compte la composante angulaire des électrons. Par exemple, si l'on prend un atome de carbone, dont les électrons de coeur sont constitués par les électrons 1s, les électrons de valence 2s et 2p vont subir de manière différente le potentiel généré par ces électrons 1s de coeur. Donc, les pseudopotentiels prennent l'expression générale suivante :

$$V_{NL} = \sum_{l,m} |Y_{l,m}\rangle V_l \langle Y_{l,m}| \quad (2.17)$$

où $Y_{l,m}$ sont les harmoniques sphériques et V_l est la composante radiale du pseudopotentiel associée au moment angulaire l . Si on utilise le même V_l pour tous les moments angulaires le pseudopotentiel est dit local, par contre si V_l dépend de l le pseudopotentiel est dit non-local.

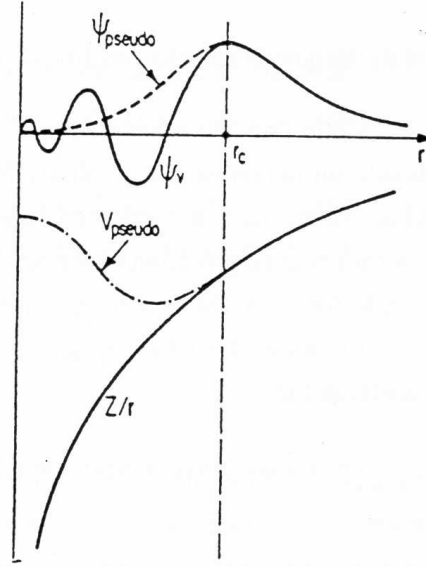


FIG. 2.1 – Tracé d’un pseudopotentiel et d’une pseudo-fonction d’onde, par rapport au potentiel et à la fonction d’onde exacts

On peut, aussi, imposer une condition de “conservation de la norme” pour la pseudofonction d’onde ϕ , dont l’intégrale doit correspondre à celle de la fonction d’onde réelle ψ .

$$\int \phi^*(\vec{r})\phi(\vec{r})d\vec{r} = \int \psi^*(\vec{r})\psi(\vec{r})d\vec{r} \quad (2.18)$$

Ces pseudopotentiels sont appelés “norm-conserving”. On peut par exemple citer les pseudopotentiels Trouillier-Martins[27].

Mais, il existe d’autres pseudopotentiels qui ne vérifient pas cette règle. En effet, les pseudopotentiels “norm-conserving” ont de grandes difficultés à représenter à peu de frais les éléments de la deuxième ligne du tableau périodique (en particulier l’oxygène et ses orbitales 2p). Donc, pour remédier à cela, Vanderbilt [28] a introduit des pseudopotentiels dits “ultra mous”. Ils ne respectent pas la conservation de la norme et donc le rayon de coupure peut être augmenté et on limite d’avantage la partie oscillante de la fonction d’onde. La conservation de la norme n’étant pas respectée, il va manquer des électrons dans la zone de coeur que l’on va devoir compenser par un terme d’ “augmentation” qui va permettre de retrouver la densité électronique totale exacte. Dans le cadre de cette thèse, nous avons utilisé des pseudopotentiels de type Vanderbilt, qui ont montré une très bonne transférabilité et une très bonne description des paramètres énergétiques et géométriques des systèmes que nous avons étudié.

2.2.3 Les systèmes périodiques et les bases d’ondes planes

La périodicité

Lorsque l’on étudie un système périodique tel un cristal métallique parfait, le problème peut être simplifié. En effet, le problème doit être invariant par translation par une combinaison linéaire des vecteurs de répétition du système. Du point de vue quantique, cela impose que l’hamiltonien H du système commute avec les opérateurs de translation \vec{T} :

$$[H, \vec{T}] = \vec{0} \quad (2.19)$$

On peut alors exprimer la fonction d’onde du système sur la base des fonctions de Bloch de la manière suivante (théorème de Bloch[29]) :

$$\psi_{n_B, \vec{k}}(\vec{r}) = e^{i(\vec{k}, \vec{r})} \phi_{\vec{k}, n_B}(\vec{r}) \quad (2.20)$$

où ψ est la fonction d’onde du système périodique, \vec{r} est la position dans le cristal, \vec{k} est un vecteur quelconque de l’espace réciproque de ce cristal, et $\phi_{\vec{k}, n_B}(\vec{r})$ est une certaine fonction périodique, de

même périodicité que le système, associée à une bande n_B (une bande est la généralisation aux systèmes périodiques du niveau énergétique des systèmes moléculaires).

La complexité du système est alors transférée de l'espace réel vers l'espace réciproque. On passe d'un nombre "infini" d'électrons (donc de fonctions d'ondes mono-électroniques) à un nombre fini de bandes dépendant du nombre d'électrons par cellule élémentaire (donnant naissance à autant de $\phi(\vec{r})$) et un nombre infini de points \vec{k} . Dans la pratique, on ne peut pas manipuler un nombre infini de points \vec{k} , donc on discrétise la première zone de Brillouin et on suppose une évolution continue des bandes entre 2 points \vec{k} . On a alors accès aux propriétés de ces bandes par intégration des bandes discrétisées. Cette intégration est primordiale pour avoir des calculs quantitatifs. Pour cela, il faut une densité et une répartition de points \vec{k} dans la zone de Brillouin de manière à ce que les intégrales soient convergées.

Dans cette thèse, pour générer les pavages de points \vec{k} , nous avons utilisé la méthode de Monkhorst et Pack [30]. Celle-ci par la simple donnée de la densité du pavage dans une direction, génère une grille de points qui utilise les symétries du système pour améliorer l'intégration des bandes sur les points- \vec{k} .

Les bases d'onde planes

Pour définir notre fonction d'onde totale ψ , il faut déterminer ϕ . Or ϕ est une fonction périodique donc, on peut la décomposer en série de Fourier-3D :

$$\phi(\vec{r})_{\vec{k}, n_B} = \sum_{\vec{g}} a_{\vec{g}, \vec{k}, n_B} e^{i\vec{g} \cdot \vec{r}} \quad (2.21)$$

On remarque que la base de décomposition des séries de Fourier est tout simplement une base d'ondes planes. A partir de là, on obtient la fonction d'onde totale.

$$\psi_{\vec{k}, n_B}(\vec{r}) = \sum_{\vec{g}} a_{\vec{g}, \vec{k}, n_B} e^{i(\vec{g} + \vec{k}) \cdot \vec{r}} \quad (2.22)$$

Cette fonction d'onde totale apparaît comme une décomposition sur la base des ondes planes. Cette décomposition est censée être infinie, mais dans la pratique, on la considère convergée pour un $|\vec{g} + \vec{k}|$ suffisamment grand. On définit usuellement une énergie de coupure $E_{cut} = \frac{\hbar^2}{2m_e} G_{cut}^2$ (c'est l'énergie cinétique d'un électron libre définie par une fonction d'onde plane) qui permet de borner ces vecteurs : $|\vec{g} + \vec{k}| < G_{cut}$. Ce paramètre va être important pour bien décrire la fonction d'onde totale.

L'avantage des bases d'ondes planes :

- Elles décrivent de manière uniforme l'espace, contrairement aux bases localisées qui décrivent mieux les zones de l'espace où la densité d'orbitale de base est la plus importante : Il n'y a pas de problème de superposition de bases.
- Les calculs se retrouvent simplifiés pour une onde plane : la partie cinétique de l'hamiltonien est triviale à calculer et la partie potentielle a un coût modéré particulièrement pour les calculs périodiques.

Mais, comme toute médaille a son revers :

- Le nombre d'ondes planes que l'on doit utiliser est énorme par rapport aux bases localisées (plusieurs milliers contre quelques dizaines).
- Les problèmes non périodiques, ou contenant des zones de vide importantes nécessitent un coût de calcul important en raison de l'obligation de décrire le vide avec la même précision que les zones de forte densité électronique.

Globalement ces bases d'ondes planes, s'imposent dans la description de la matière condensée, et seront les bases que nous utiliserons dans cette thèse.

Comment rendre un problème périodique

Principalement, cette thèse s'intéresse à des surfaces métalliques. Or, une surface ne possède une périodicité que dans deux dimensions de l'espace. Pour, pouvoir traiter ces surfaces, il faut rendre périodique le système. Pour cela, on crée une super-cellule qui contient notre surface et on intercale

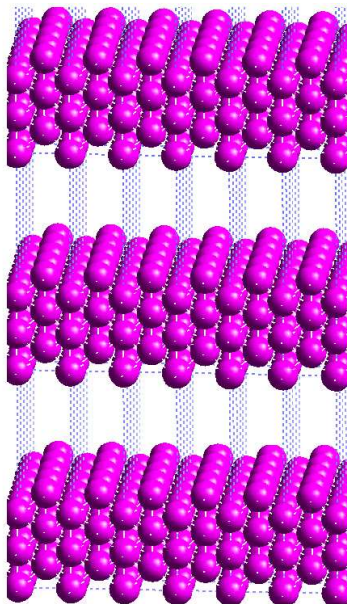


FIG. 2.2 – Représentation du motif utilisé dans les calculs périodiques pour représenter une surface (ici une surface de Pd(110))

du vide. Cette super-cellule est alors notre motif de répétition : on obtient une alternance métal-vide (voir schéma 2.2). Si le vide est suffisamment grand, on peut négliger les interactions entre tranches métalliques, qui permettent alors de représenter correctement notre surface. On peut ainsi utiliser les théorèmes sur la périodicité et utiliser une base d'ondes planes.

2.3 Description (brève) de Vasp

Dans cette thèse, nous avons utilisé le programme VASP (Vienna Ab initio Simulation Package). Ce programme a été développé par G. Kresse, J. Furthmüller et J. Hafner [31, 32, 33]. Ce code est basé sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (D.F.T.).

2.3.1 Caractéristiques de Vasp

Les principales caractéristiques de ce code sont :

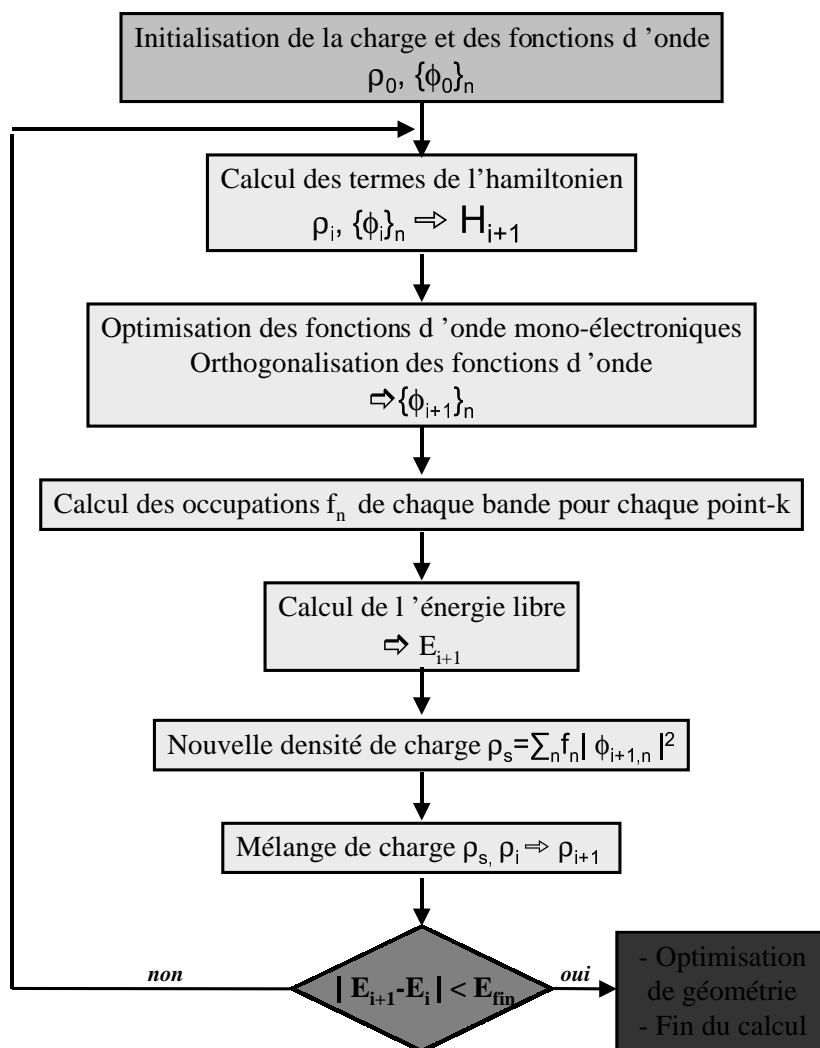
1. Caractéristique des fonctionnelles
 - Utilisation de la formulation de Mermin [34].
 - Fonctionnelle d'échange corrélation évaluée par les calcul de Monte Carlo Quantique de Ceperley et Alder [35].
 - Fonctionnelle d'échange corrélation analytiquement paramétrisée par Perdew et Zunger [21]
 - Correction du gradient possible en particulier par la fonctionnelle Perdew-Wang (PW91) [22].
2. Caractéristique du calcul des fonctions d'onde
 - Électrons de coeur remplacés par un pseudopotentiel "ultra-mou" type Vanderbilt [36].
 - Base d'orbitales : ondes planes
3. Points-k et bandes
 - Génération de points-k par la méthode de Monkhorst et Pack [30].
 - Intégration des états occupés par la méthode Methfessel et Paxton [37] (celle que nous avons utilisée), ou de Fermi-Dirac, ou gaussienne.
4. Convergence électronique
 - Par gradient conjugué [38, 39, 40]
 - Par la méthode de minimisation du résidu [41]
5. Optimisation de géométrie
 - Les forces sont calculées par le théorème d'Hellmann-Feynman [42],

$$F_i = -\langle \psi | \frac{\partial H}{\partial R_i} | \psi \rangle.$$

- L'optimisation de géométrie se fait par une méthode de gradient conjugué, ou une méthode quasi-Newton [43]

2.3.2 Schéma de fonctionnement de Vasp

On peut visualiser l'algorithme de convergence de Vasp sous la forme du schéma ci-dessous :



Des renseignements plus poussés sur le fonctionnement du programme peuvent être trouvés sur le site : <http://cms.mpi.univie.ac.at/vasp/>

2.4 Calcul vibrationnel

Les spectroscopies I.R. (Infrarouge), Raman et HREELS (High Resolution Energy Electron Loss) sont trois types de spectroscopie qui mettent en oeuvre les transitions vibrationnelles des molécules. Appliquées aux surfaces, ces techniques spectroscopiques permettent d'obtenir des informations très utiles sur les sites d'adsorption des molécules. Le problème qui apparaît souvent est l'interprétation de ces spectres. Comme pour l'instant il est impossible d'observer directement les vibrations, il a fallu utiliser des modèles dont les bases restent souvent axiomatiques et non réellement démontrées. Or, depuis plusieurs années, certains codes de chimie quantique incorporent le calcul des niveaux et des modes de vibration moléculaires donnant ainsi de précieuses informations (le programme GAUSSIAN par exemple). Malheureusement, dans le cas des codes périodiques, la mise en oeuvre de ces mêmes méthodes (souvent basées sur la théorie de réponse) est très difficile en particulier à cause des

bases d'ondes planes et des pseudopotentiels. Pour pouvoir cependant calculer les modes de vibration moléculaires, on peut procéder d'une autre manière [44].

2.4.1 Développement de l'énergie d'un système

L'énergie U totale d'un système donné dans son fondamental électronique, contenant N noyaux de position généralisée $\vec{X} = \{\vec{r}_i\}$, dépend uniquement de la position de ces atomes, si l'on se place dans l'approximation de Born-Oppenheimer. Alors, on peut développer l'énergie totale de ce système pour un petit déplacement de ces atomes de $\vec{\tau}_i$ autour de leur position initiale \vec{X}_0 , en utilisant le développement limité d'une fonction à plusieurs variables à l'ordre 3. On a :

$$U(\vec{X}_0 + \vec{\tau}_i) = U(\vec{X}_0) + (\vec{grad}U)(\vec{X}_0) \cdot \vec{\tau}_i + \frac{1}{2} \vec{\tau}_i^t J(\vec{X}_0) \vec{\tau}_i + \frac{1}{6} \vec{\tau}_i^t \vec{\tau}_i^t C(\vec{X}_0) \vec{\tau}_i + O(|\vec{\tau}_i|^4) \quad (2.23)$$

où $\vec{grad}U$ est le gradient du système, J est la matrice jacobienne de taille $3N \times 3N$, dont on définit les éléments par $J_{ij} = \left(\frac{\partial^2 U}{\partial r_i \partial r_j} \right)$. C est la cubique du système; c'est un vecteur de matrice de taille $27N^3$, dont les éléments sont définis par $C_{ijk} = \left(\frac{\partial^3 U}{\partial r_i \partial r_j \partial r_k} \right)$. Comme U est l'énergie du système $-(\vec{grad}U)(\vec{X}_0)$ est simplement la force $\vec{F} = \{\vec{f}_i\}$ généralisée subie par ce système dans la position \vec{X}_0 . J est la matrice des constantes de force (pour un oscillateur harmonique simple, c'est simplement la raideur) et C contient les termes anharmoniques de premier ordre (écart à l'oscillateur harmonique).

Dans cette partie, on se limitera aux termes jacobiens et on négligera les termes cubiques. De plus, les vibrations moléculaires se font autour de la position d'équilibre du système. Alors, les forces en ce point sont nulles, donc $(\vec{grad}U)(\vec{X}_0) = \vec{0}$. On obtient, en se limitant à l'ordre 2 :

$$U(\vec{X}_0 + \vec{\tau}_i) = U(\vec{X}_0) + \frac{1}{2} \vec{\tau}_i^t J(\vec{X}_0) \vec{\tau}_i + O(|\vec{\tau}_i|^3) \quad (2.24)$$

La matrice J étant la matrice des constantes de force, elle contient toute l'information sur la connectivité du système. La fig. 2.3 représente la jacobienne d'une molécule d'éthylène adsorbée sur une surface de Pd(110). Plus un point est sombre plus le couplage entre les positions r_i et r_j qu'il relie est important. Un fort couplage correspond à une liaison entre les deux atomes (si ils sont différents) associés à ces coordonnées.

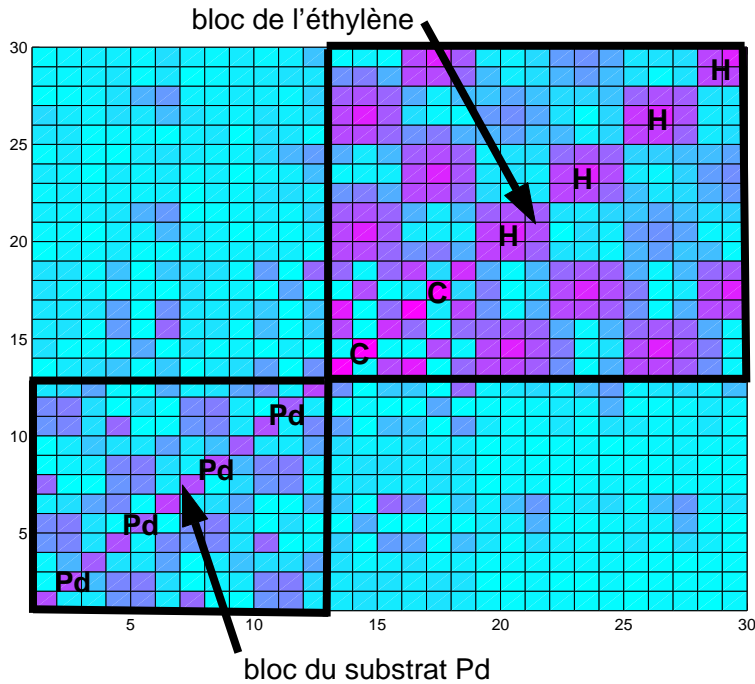


FIG. 2.3 – Représentation graphique d'une matrice jacobienne dans le cas d'une molécule d'éthylène adsorbée sur du Pd(110). On a représenté $\log(0.1 + |J_{i,j}|)$ pour étaler l'échelle

Les vibrations sont un phénomène cinétique où il y a classiquement échange au cours du temps entre l'énergie cinétique et l'énergie potentielle du système. La jacobienne ne contenant que l'aspect énergie potentielle, il va falloir la transformer pour prendre en compte l'aspect énergie cinétique.

2.4.2 Hessienne et vibrations

Pour cela réécrivons l'hamiltonien nucléaire H_N (équation 2.9) sous sa forme opérateur, dans la limite des petits déplacements, ce que l'on fait en remplaçant U par son développement à l'ordre 2 en posant $U(\vec{X}_0) = 0$ comme choix de référence (i.e. dans ce cas par la jacobienne) :

$$H_N = {}^t\vec{P}\Omega\vec{P} + {}^t\vec{X}J\vec{X} \quad (2.25)$$

où $\vec{P} = \{p_i\}$ est l'impulsion généralisée du système et Ω est la matrice diagonale des masses du système $\left[\Omega_{ij} = \left(\frac{1}{2m_i}\delta_{ij}\right)\right]$.

Cet hamiltonien n'est pas simplement diagonalisable. Pour simplifier le problème, nous introduisons les coordonnées réduites \vec{X}' définies par $\vec{X}' = \aleph\vec{X}$ avec la matrice diagonale $[\aleph_{ij} = (\sqrt{m_i}\delta_{ij})]$. On a alors $\vec{P}' = \aleph'\vec{P}$ avec la matrice diagonale $[\aleph'_{ij} = \left(\frac{\delta_{ij}}{\sqrt{m_i}}\right)]$. On remplace \vec{X} et \vec{P} par leur coordonnées réduites et on obtient :

$$H_N = \frac{{}^t\vec{P}'\vec{P}'}{2} + {}^t\vec{X}'(\aleph'J\aleph')\vec{X}' \quad (2.26)$$

Par définition, $(\aleph'J\aleph')$ est appelée matrice Hessienne H_{ess} du système. Les éléments de cette matrice symétrique sont $\left[H_{ess}^{ij} = \left(\frac{1}{\sqrt{m_i.m_j}}\frac{\partial^2 U}{\partial r_i \partial r_j}\right)\right]$. Maintenant, utilisons la base \vec{X}'' qui diagonalise cette matrice H_{ess} telle que $\mathcal{M}^{-1}(H_{ess})\mathcal{M} = \mathcal{D}$, avec \mathcal{M} la matrice de changement de base telle que $\vec{X}' = \mathcal{M}\vec{X}''$. On obtient alors l'hamiltonien sur la base \vec{X}'' sous la forme :

$$H_N = \frac{{}^t\vec{P}''\vec{P}''}{2} + {}^t\vec{X}''\mathcal{D}\vec{X}'' \quad (2.27)$$

On voit alors que l'hamiltonien est constitué de 3N équations indépendantes et découplées d'un oscillateur harmonique simple sur la base des \vec{X}'' :

$$\left\{ h_N^i = \frac{p_i''^2}{2} + \mathcal{D}_{ii}r_i''^2 \right\} \quad (2.28)$$

Avec \mathcal{D}_{ii} homogène à une pulsation au carré. Chaque équation sur cette base correspond alors à un mode propre de vibration du système. On obtient alors les énergies propres associées à chaque mode propre i de vibration et au niveau quantifié n (dans la limite harmonique) :

$$E_n^i = \hbar\sqrt{\mathcal{D}_{ii}}(n + \frac{1}{2}) \quad (2.29)$$

On trouve les 3N vecteurs propres \vec{X}_p du système en coordonnées réelles :

$$\vec{X}_p = \aleph'\mathcal{M}\vec{X}_p'' \quad (2.30)$$

C'est à dire que chaque mode propre du système en coordonnées réelles peut être écrit sous la forme :

$$\vec{r}_p = \sum_{j=1}^{3N} \frac{\mathcal{M}_{pj}\vec{r}_j''}{m_j} \quad (2.31)$$

Les fonctions d'ondes associées à ces vibrations sont 3N-6 fonctions d'onde d'oscillateurs harmoniques, dans le cas général car il y a trois fonctions d'ondes associées à la translation du système et trois fonctions d'onde associées à la rotation.

Contrairement au cas de la jacobienne de la fig. 2.3, la matrice hessienne n'est plus une représentation, dans l'espace des coordonnées atomiques, des liaisons inter atomiques. Elle correspond à une carte de l'échange d'énergie inter-atomique. Comme on le voit sur la fig. 2.4, la différence de masse entre les atomes H et C par rapport au Pd induit un quasi découplage dans la matrice qui devient

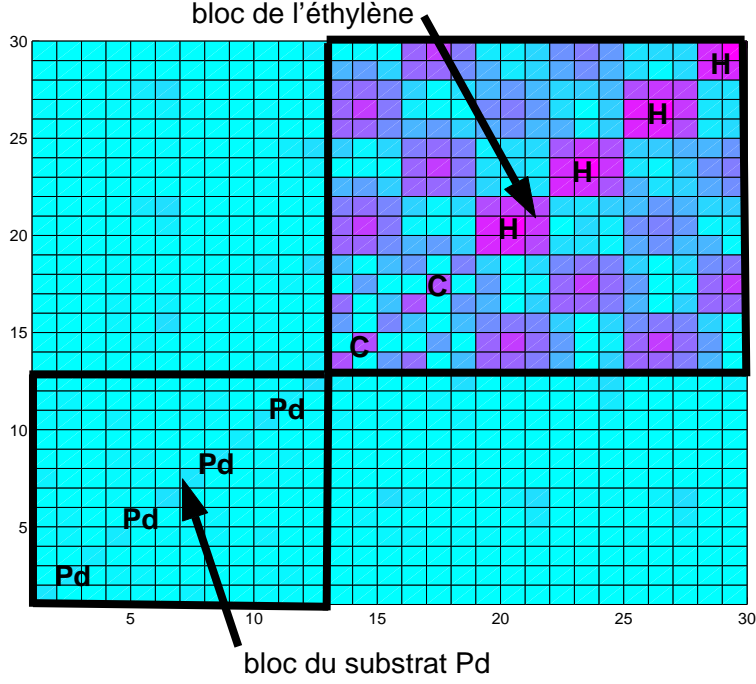


FIG. 2.4 – Représentation graphique d'une matrice hessienne dans le cas d'une molécule d'éthylène adsorbée sur du Pd(110). On a représenté $\log(0.1+|H_{i,j}|)$ pour étaler l'échelle

quasiment diagonale par bloc : il y a un bloc entre 1 et 25 qui est le bloc Pd qui correspond aux vibrations de la surface. Le bloc entre 26 et 51 correspond aux vibrations moléculaires de l'éthylène adsorbée et des hydrogènes atomiques. Les deux blocs sont indépendants et n'échangent que peu d'énergie. Chaque mode de vibration correspondant va être d'un côté centré sur le Pd et de l'autre sur l'éthylène. Ce qui induit une assez bonne séparation des vibrations moléculaires, de celles de la surface (phonons de surface).

2.4.3 Mise en place de la méthode

Calcul de la Hessienne

Comme nous l'avons vu plus haut la hessienne n'est pas calculable directement avec le logiciel Vasp utilisé pour cette thèse. Pour cela, nous utilisons une différenciation de l'énergie par déplacement fini des atomes. La Hessienne est une dérivée seconde de l'énergie, donc l'obtenir simplement à partir de la simple donnée énergie du système serait complexe. Heureusement, les forces du système s'obtiennent simplement, dans Vasp, grâce au théorème d'Hellman-Feynmann. Par définition des forces et par différenciation par rapport à \vec{X} ($\vec{F} = -(\text{grad})U$) de l'équation 2.23, on obtient :

$$\vec{F}(\vec{R} + \vec{\tau}_i) = \vec{F}_0(\vec{R}) - J(\vec{R})\vec{\tau}_i + O(|\tau_i|^2) \quad (2.32)$$

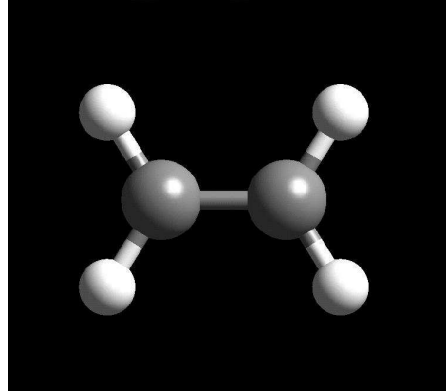
où \vec{F}_0 est la force à la position \vec{R} et $\vec{\tau}_i$ un petit déplacement par rapport à cette position. Ce qui permet d'obtenir J :

$$J_{ij} = - \left(\frac{\vec{F}(\vec{R} + \vec{\tau}_i) - \vec{F}_0(\vec{R})}{\tau_i} \right)_j + O(|\tau_i|) \quad (2.33)$$

Mais, une telle différenciation pose deux principaux problèmes :

- Cette méthode a un ordre 1 en $|\tau_i|$, ce qui n'est pas très bon et impose l'utilisation de très petits déplacements finis, qui s'opposent à la précision finie des moyens de calcul numérique.
- Cette méthode brise dans la pratique la parité (la symétrie par rapport à un plan) du système. Par exemple imaginons un système (prenons par exemple une molécule d'éthylène) possédant un plan de symétrie, et déplaçons un atome 1 et son symétrique 1' d'un même vecteur $\vec{\tau}$ (cf. dessin).

Alors $|\vec{F}(\vec{R}_1 + \vec{\tau}_1)|$ et $|\vec{F}(\vec{R}_1' - \vec{\tau}_1')|$ ne sont pas strictement égaux du fait de la contribution des termes d'ordre impair, donc ces deux atomes pourtant équivalents par symétrie posséderaient des termes de la jacobienne différents.



Aussi, il est intéressant d'utiliser l'équivalent de l'algorithme de Verlet pour réaliser cette discrétisation. Utilisons le développement limité à l'ordre 3 pour deux déplacements $\vec{\tau}_i$ et $-\vec{\tau}_i$

$$\vec{F}(\vec{R} + \vec{\tau}_i) = \vec{F}_0(\vec{R}) - J(\vec{R})\vec{\tau}_i - {}^c\vec{\tau}_i C(\vec{R})\vec{\tau}_i + O(|\tau_i|^3) \quad (2.34)$$

$$\vec{F}(\vec{R} - \vec{\tau}_i) = \vec{F}_0(\vec{R}) - J(\vec{R})\vec{\tau}_i + {}^c\vec{\tau}_i C(\vec{R})\vec{\tau}_i + O(|\tau_i|^3) \quad (2.35)$$

Faisons la soustraction :

$$\vec{F}(\vec{R} + \vec{\tau}_i) - \vec{F}(\vec{R} - \vec{\tau}_i) = -2J(\vec{R})\vec{\tau}_i + O(|\tau_i|^3) \quad (2.36)$$

Ce qui donne finalement l'algorithme suivant :

$$J_{ij} = - \left(\frac{\vec{F}(\vec{R} + \vec{\tau}_i) - \vec{F}(\vec{R} - \vec{\tau}_i)}{2\tau_i} \right)_j + O(|\tau_i|^2) \quad (2.37)$$

Tous les termes de puissance impaire disparaissent. La précision de la dérivation est améliorée et il n'y a plus de problème de dissymétrisation du problème, justement à cause de la disparition des termes impairs du développement. Le seul problème est que l'on a besoin de deux fois plus de calculs pour obtenir J.

Mise en place pratique

Dans la pratique, on est obligé de faire 6N déplacements d'atomes. A partir de là, on construit grâce à nos formules de dérivation la Jacobienne, et on calcule la hessienne. Cette Hessienne est alors diagonalisée ce qui permet l'obtention des modes propres de vibration du système.

Cependant, un certain nombre de paramètres influent sur ces calculs de vibration et on est tenu de les tester. Dans cette étude, on tient compte de trois paramètres principaux : le "cut-off" des ondes planes (précision de la base utilisée), la précision de convergence (précision des forces) et la valeur du déplacement atomique (dont dépend l'algorithme de dérivation). On utilise comme système test la molécule d'éthylène deutériée C_2D_4 de symétrie \mathcal{D}_{4h} , dans une cellule élémentaire de $10\text{\AA} \times 10\text{\AA} \times 10\text{\AA}$ de manière à pouvoir négliger les interactions entre éthylènes voisins. On utilise alors un seul point-k (les molécules sont isolées donc il n'y a pas de dispersion). Les résultats sont présentés dans le tableau 2.1.

La méthode la plus apte à reproduire les modes de vibration de l'éthylène apparaît comme celle qui utilise les plus petits déplacements (0.005\AA). Les calculs avec un cut-off pour les ondes planes de 280 eV et une précision de 10^{-6} eV semblent convergés suffisamment. L'écart maximum entre les valeurs théoriques et expérimentales est de 25 cm^{-1} , pour les vibrations C-D et de 15 cm^{-1} pour les autres. Il n'est même pas nécessaire d'appliquer un facteur d'échelle comme cela se rencontre dans la littérature consacrée : le facteur optimum se situe autour de 0.99, ce qui témoigne de la robustesse de la méthode.

vibration	(h),320eV 10 ⁻⁷ eV,0.02	(m),280eV 10 ⁻⁶ eV,0.02	(m),280eV 10 ⁻⁶ eV,0.04	(m),280eV 10 ⁻⁶ eV,0.005	expérimental
1	2366	2358	2380	2364	2345
2	2342	2329	2345	2329	2304
3	2280	2266	2249	2267	2251
4	2217	2203	2186	2206	2200
5	1523	1517	1523	1516	1515
6	1055	1056	1053	1063	1078
7	984	983	982	984	981
8	978	975	967	976	984 -883
9	779	778	780	778	780
10	735	735	734	735	720
11	709	707	711	707	712
12	582	588	577	593	580

TAB. 2.1 – Comparaison de spectres de vibrations

2.4.4 Limites de la méthode

Cependant, comme toute méthode, elle a ses limites : si l'on étudie C_2H_4 , on s'aperçoit que l'écart entre l'expérience et les calculs théoriques pour les vibrations C-H passe à 40 cm^{-1} et à 15 cm^{-1} pour le reste. Les vibrations C-H sont difficilement reproductibles par les méthodes à base de Hessienne qui par définition se placent dans la limite harmonique. Or, du fait de leur faible masse, les atomes de H explorent une zone plus importante du potentiel (que par exemple les D) dans les vibrations C-H. Donc, le potentiel qu'ils subissent ne peut plus être modélisé par un potentiel harmonique.

Une autre point important, est lorsque l'on mélange des atomes de type C ou H avec des atomes métalliques comme le Pd, on se retrouve face au fait que ces deux types d'atomes possèdent des coefficients de jacobienne assez différents. Pour obtenir une force de valeur convenable pour nos calculs, il faudrait déplacer un peu plus les Pd que les C par exemple. Mais, ceci nuit à un certain nombre de propriétés de la Jacobienne liées au principe d'action-réaction (somme des coefficients d'une même ligne nulle etc...), et devient lourd à gérer du point de vue calcul. Dans la pratique, nous utilisons un déplacement qui est un compromis entre les différentes espèces du système.

2.5 Mécanique réactionnelle

La chimie s'occupe de la transformation de la matière, et donc la cinétique réactionnelle constitue un point central. Pour avoir une idée de la vitesse d'une réaction il est nécessaire de connaître un certain nombre de grandeurs associées à cette réaction.

2.5.1 Le chemin réactionnel

Comme nous l'avons vu précédemment, une des grandeurs les plus importante d'un système est son énergie $E(\vec{R})$, qui dépend des coordonnées généralisées à 3N composantes du système \vec{R} . Soit une réaction chimique où deux espèces chimiques A et B réagissent pour former un composé C :



L'énergie du système va évoluer de l'énergie $E(A+B)$ à l'énergie de $E(C)$. La manière dont E va varier entre ces deux points va déterminer la cinétique du système [45, 46, 47]. A priori, tout chemin dans l'espace des \vec{R} qui relie le système dans l'état (A+B) à l'état C est un chemin réactionnel possible. Mais, la probabilité qu'un chemin a d'être emprunté est classiquement reliée à l'exponentielle de la différence d'énergie entre la position du point de départ et celle du point le plus haut en énergie du chemin. Ainsi, le chemin dont le maximum énergétique est plus bas que celui de tous les autres chemins est particulièrement favorisé.

2.5.2 Analyse topologique

Lorsque l'on étudie l'hypersurface de potentiel associée à $E(\vec{R})$, un certain nombre de points sont particulièrement intéressants. Étudions le cas du potentiel 2D représenté sur la 2.5.

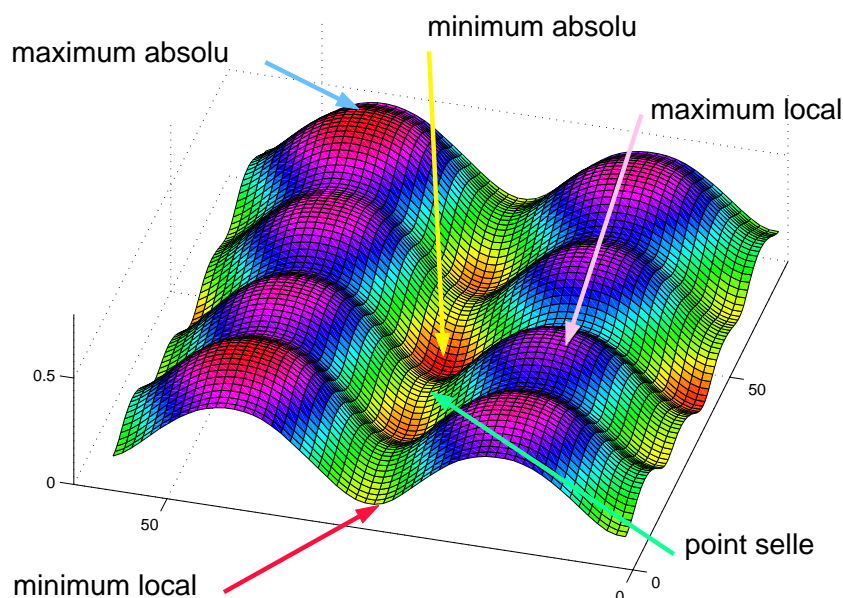


FIG. 2.5 – Différents éléments d'une surface de potentiel (2D ici).

Certains points sont particulièrement remarquables.

- Le minimum absolu : c'est le point caractérisé par l'énergie la plus basse de $E(\vec{R})$.
- Le maximum absolu : c'est le point caractérisé par l'énergie la plus élevée de $E(\vec{R})$.
- Un minimum local : c'est un point autour duquel il existe une hyper sphère dans laquelle tous les points différents de lui-même ont une énergie plus élevée que sa propre énergie.
- Un maximum local : c'est un point autour duquel il existe une hyper sphère dans laquelle tous les points différents de lui-même ont une énergie plus basse que sa propre énergie.
- Un point selle d'ordre 1 : c'est un minimum local pour toutes les dimensions de l'hyper-espace, sauf pour une dimension où c'est un extremum local.

Dans la pratique, les réactifs, les intermédiaires réactionnels ou les produits correspondent à des minima locaux de $E(\vec{R})$. Cela signifie que théoriquement à 0 K, ils restent indéfiniment dans cet état et il n'y a pas d'évolution spontanée possible, contrairement à tous les autres points qui peuvent évoluer même à 0 K vers un minimum local. Les minima locaux sont des attracteurs de configuration du système : à température finie, le système passe plus de temps près des minima locaux que près de tout autre point.

Le passage d'un minimum local vers un autre minimum local peut a priori se faire par n'importe quel chemin joignant ces deux points. Mais, dans la pratique, le système pour passer de l'un vers l'autre va préférer suivre le (ou les) chemins de plus basse énergie joignant ces points. Or, le chemin de plus basse énergie doit obligatoirement passer par un point selle. Ce chemin définit le chemin réactionnel fondamental pour la réaction considérée et le point selle est appelé *état de transition*. Dans la pratique, les chemins réactionnels réels vont rester en moyenne assez proches de ce chemin fondamental et donc la détermination de l'état de transition est un moyen relativement simple d'étudier la cinétique de la réaction associée. (De fait, on trouve une estimation basse pour les énergies maximales des chemins réactionnels).

On s'attend à des lois cinétiques du type Arrhénius :

$$k = k_0 \cdot e^{-\frac{E_0}{k_b T}} \quad (2.38)$$

où E_0 est l'énergie d'activation que l'on peut évaluer en la confondant avec la différence d'énergie entre l'état de transition et le minimum de départ. L'énergie d'activation apparaît comme le terme principal de la cinétique.

Bien entendu, l'énergie d'activation n'est pas le seul paramètre qui intervient dans une cinétique réelle. La forme du potentiel près du chemin minimum est très importante car cela influence énormément la probabilité de passer d'un attracteur vers un autre. Mais, du point de vue cinétique cela influence majoritairement le facteur préexponentiel.

2.5.3 Caractérisation des éléments

Les éléments que sont les extrema locaux et les points selles doivent pouvoir être définis localement. La particularité de ces points est d'être des extrema locaux pour chaque direction réduite de l'espace : en ces points la force du système $\vec{F} = -\vec{grad}U = \vec{0}$. Donc c'est forcément la deuxième dérivée dans leur développement (2.23) limité qui va permettre de les distinguer. L'énergie au voisinage d'un de ces points de coordonnées \vec{R}_0 vaut :

$$U(\vec{R}_0 + \vec{\tau}) = U(\vec{R}_0) + {}^t\vec{\tau}J\vec{\tau} + O(|\tau|^3) \quad (2.39)$$

La jacobienne J définit les caractéristiques du système. Si on change de repère et que l'on se place dans la base spectrale définie par \vec{R}_0^s (i.e. qui diagonalise J), on trouve simplement :

$$U(\vec{R}_0^s + \vec{\tau}^s) = U(\vec{R}_0^s) + {}^t\vec{\tau}^s\mathcal{D}\vec{\tau}^s + O(|\tau|^3) \quad (2.40)$$

où \mathcal{D} est la forme diagonale de J et λ_i sont les valeurs propres de cette matrice. Si, on développe, on trouve :

$$U(\vec{R}_0^s + \vec{\tau}^s) = U(\vec{R}_0^s) + \sum_{i=0}^{3N} \lambda_i (\tau_i^s)^2 + O(|\tau|^3) \quad (2.41)$$

Alors, il est clair :

- si tous les λ_i sont positifs, localement l'énergie ne peut qu'augmenter par rapport à $U(\vec{R}_0)$: la configuration \vec{R}_0 correspond à un minimum local de l'énergie.
- si tous les λ_i sont négatifs, localement l'énergie ne peut que diminuer par rapport à $U(\vec{R}_0)$: la configuration \vec{R}_0 correspond à un maximum local de l'énergie.
- si $3N-1$ λ_i sont positifs et *un seul* λ_i est négatif alors par définition, on est sur un point selle d'ordre 1 où l'énergie est minimum local pour toutes les directions de l'espace sauf une.

2.5.4 Détermination des états

Algorithmes de convergence

Le premier point que l'on recherche lors d'une étude de réactivité, ce sont les minima locaux. Pour ceci, il existe un certain nombre d'algorithmes.

Le plus simple d'entre eux est une pseudo-cinétique, où les atomes bougent selon les lois de Newton dans le potentiel $U(\vec{R})$, avec un équivalent de force de frottement qui conduit le système vers un minimum local. Le problème de cette méthode est qu'elle est de niveau 1 puisqu'elle n'utilise que les forces pour minimiser l'énergie. Donc, pour cette raison elle est relativement inefficace.

Les autres méthodes pour trouver les minima utilisent le développement limité de l'énergie à l'ordre 2, dans sa version force (équation 2.32). Dans cette équation développée en \vec{R} supposé être un extremum local, on a $\vec{F}(\vec{R}) = \vec{0}$:

$$\vec{F}(\vec{R} + \vec{\tau}_i) = -J(\vec{R})\vec{\tau}_i + O(|\tau_i|^2) \quad (2.42)$$

On sait de plus que $J(\vec{R}) \simeq J(\vec{R} + \vec{\tau}_i)$ au premier ordre. Donc, on obtient $\vec{\tau}_i$ (qui est le déplacement jusqu'au minimum) par inversion ($\vec{F}(\vec{R} + \vec{\tau}_i)$ est la force au point considéré donc est connue) :

$$\vec{\tau}_i = -J^{-1}(\vec{R} + \vec{\tau}_i)\vec{F}(\vec{R} + \vec{\tau}_i) \quad (2.43)$$

La position du minimum $\vec{R}_{minimum}$ est alors :

$$\vec{R}_{minimum} = \vec{R} + \vec{\tau}_i = \vec{R} - J^{-1}(\vec{R})\vec{F}(\vec{R}) \quad (2.44)$$

Toutes les méthodes d'ordre 2 (gradient conjugué[48], pseudo-newton[43]), vont estimer à chaque itération la jacobienne, de manière à trouver plus rapidement le minimum.

Cependant, lorsque l'on regarde de près les équations ci-dessus, ce n'est pas simplement vers les points correspondants à des minima, mais vers tous les points qui vérifient $\vec{F}(\vec{R}) = \vec{0}$ que convergent ces algorithmes. Donc, même si les méthodes d'ordre 2 mélangent l'inversion de la jacobienne avec

un suivi des forces (qui conduisent obligatoirement à un minimum local), il peut arriver que ces algorithmes divergent ou ne convergent pas vers un minimum si le point de départ est trop éloigné.

Si l'on est suffisamment proche d'un point selle, on peut utiliser un algorithme de type pseudo-newton pour trouver ce point selle. Si l'on connaît suffisamment bien le système, on peut ainsi obtenir un état de transition sans avoir recours à des méthodes très coûteuses en temps de calcul comme les méthodes de bandes élastiques[49, 50]. Le point difficile reste de déterminer la position de l'état de transition dans notre hypersurface.

2.5.5 Caractérisation des états de transition

La seule caractérisation absolue d'un état de transition est d'une part bien sûr $\vec{F}(\vec{R}) = \vec{0}$, mais aussi qu'il ne soit maximum que dans une direction de l'hyperespace. Pour cela, il faut calculer la jacobienne en ce point. Dans la pratique pour cette thèse, on la calcule de la même manière que dans la partie vibration. Alors, il suffit de diagonaliser la jacobienne ainsi trouvée, et de dénombrer son nombre de valeurs propres négatives. L'habitude veut, cependant que l'on fasse cette opération sur la Hessienne, dont on prend la racine carrée de manière à obtenir les vibrations propres du système :

$$\nu_i = \sqrt{\lambda_i} \quad (2.45)$$

Les fréquences réelles sont liées à des valeurs propres positives de la hessienne et les "fréquences" complexes correspondent à des valeurs propres négatives. On peut démontrer que le nombre de valeurs propres positives et négatives sont identiques pour la hessienne et la jacobienne. Donc, le spectre de vibration de l'état de transition supposé permet de confirmer ou d'infirmer la présence d'un point selle de l'énergie. De plus, pour que l'état ainsi caractérisé soit bien l'état de transition entre deux minima locaux, il faut que le déplacement associé à la fréquence imaginaire pointe d'un minimum vers l'autre.

Si ces trois conditions sont vérifiées, on est en présence d'un point selle d'ordre 1 correspondant à l'état de transition du chemin réactionnel minimal qui lie nos deux minima.

2.6 Construction des surfaces modèles

Avant de commencer à étudier les surface bimétalliques et autres chemins réactionnels, il est important de générer nos surfaces modèles. Pour cela, il va falloir contrôler un certain nombre de paramètres.

2.6.1 Détermination des paramètres des métaux massifs

Les deux métaux que nous allons étudier dans cette thèse sont le Pd et le Ni. Ce sont tous deux des métaux de structure cristallographique cubique faces centrées(cfc). La première étape de tout calcul est de déterminer leur diamètre métallique DFT qui minimise l'énergie d'une maille élémentaire. Pour cela, on se place à densité de points-k suffisante (11x11x11), en permettant une polarisation de la population de spin électronique, de manière à limiter les approximations. On fait plusieurs calculs d'énergie en faisant varier le paramètre cristallographique. On obtient des courbes en U (fig. 2.6). Le minimum de ces courbes correspond au diamètre d'équilibre métallique DFT.

On trouve pour le Ni avec polarisation de spin une distance 2.496 Å, le Ni sans polarisation de spin est identique à 2.496 Å et pour le Pd 2.807 Å. On observe que le paramètre du Ni est très bien reproduit puisque le paramètre expérimental est 2.493 Å [51]. Par contre, celui du Pd l'est un peu moins car le paramètre expérimental est de 2.75 Å. Pour le Pd, on observe une dilatation relative de la maille de 2% (que l'on attribue généralement à l'approximation de la fonctionnelle d'échange corrélation GGA). Cette faible différence n'est pas catastrophique, mais aura cependant quelques conséquences que nous évoquerons au cours de cette thèse. Les paramètres massifs étant déterminés et relativement proches des valeurs expérimentales, il faut ensuite passer à la représentation de la surface dans l'approximation de super-cellule.

Pour représenter une surface dans l'approximation supercellule, il faut intercaler une certaine couche de vide entre chaque feuillet métallique (slab en anglais). Trois paramètres vont alors être critiques : le nombre de couches d'atomes utilisées pour représenter notre surface, le vide séparant chaque feuillet métallique et le nombre de points-k.

Le vide doit être suffisamment grand pour que l'on puisse négliger les interactions entre feuillets. Ces interactions sont de plusieurs types à plus ou moins longue portée. Dans le cas des métaux, il n'y

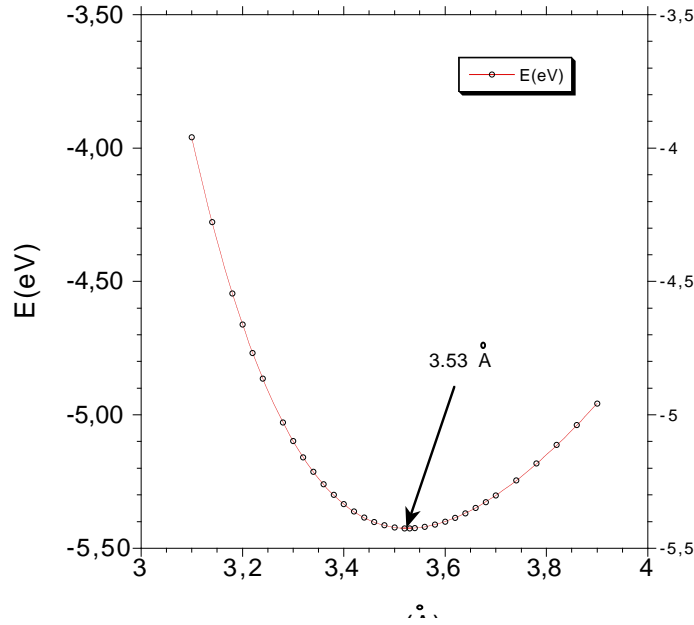


FIG. 2.6 – Énergie d’une cellule élémentaire de Ni (c.f.c.) en fonction de la déformation de cette cellule. 3.53 Å est le paramètre optimal ($d_{Ni-Ni}=2.496\text{\AA}$).

a pas de problème d’interaction à longue portée car tous les feuillets sont au même potentiel et ne sont pas chargés en moyenne.

2.6.2 Détermination du vide

Pour déterminer le vide nécessaire, on utilise un slab de Ni a priori d’épaisseur convenable (dans notre cas nous avons utilisé 6 couches de Pd ou de Ni). On étudie la variation de l’énergie avec la distance entre surfaces, la variation des forces sur les atomes de surface, le magnétisme des atomes de surface (dans le cas de Ni), et dans le doute l’évolution du travail de sortie. Dans le cas du Pd et du Ni, ces grandeurs convergent pour des épaisseurs de vide supérieures à environ 7-8 Å.

2.6.3 Construction des surfaces

Pour déterminer la taille du slab, il faut augmenter sa taille (en gardant la taille du vide constante) jusqu’à ce que d’une part, la variation d’énergie d’adsorption de chaque nouvelle couche soit quasiment égale à l’énergie de cohésion du cristal, que la géométrie de la surface reste stable, que les propriétés électroniques (densité d’états projetée) de cette surface ne varient plus. Dans la pratique, pour les surfaces métalliques (110) que l’on étudie, on doit utiliser un minimum de 5 couches d’atomes métalliques de manière à bien représenter les paramètres géométriques de la surface. L’énergie d’adsorption par couche est un peu plus longue à converger et il faut attendre 6-7 couches pour être convergée à quelques meV par atome de surface. L’avantage des slabs à 6 couches est que les atomes de surfaces sont liés au même nombre d’atomes que dans une surface réelle et que de plus, la couche centrale possède la coordination du métal massif. On observe une relaxation de la surface libre de notre slab avec une alternance de contractions et de dilatations de la distance interplan (cf. tableau 2.2).

Cette relaxation oscillante est typique de nombreuses surfaces métalliques [54, 55, 56]. Elle peut être simplement vue comme conséquence de la conservation de l’indice de liaison. Les atomes de surface subissent une forte perte de coordination (7 voisins pour les surfaces (110) contre 12 dans le métal parfait) ce qui induit un renforcement des liaisons restantes, et donc une contraction du premier plan de surface. Par contre, le deuxième plan pour renforcer ses liaisons avec le plan de surface doit diminuer celles avec le troisième plan ce qui induit une dilatation et ainsi de suite (vision chimique). Cette oscillation s’amortit très rapidement : au bout de 4 couches elle est dans le bruit des méthodes de calcul et des méthodes expérimentales.

On peut aussi voir cette oscillation comme la conséquence de la perturbation de la structure électronique du métal au voisinage de la surface. La densité électronique ne peut être nulle dans la zone

Surface	Ni(110) (calc)	Ni (110) (exp)[52]	Pd(110)(calc)	Pd(110) (exp)[53]
Paramètres				
a(Å)	2.496	2.49(3)	2.807	2.7505
$\Delta d_{12}(\%)$	-11.2	-4.8 ± 1.5	-9.8	-5.1 ± 1.5
$\Delta d_{23}(\%)$	+ 3.1		+3.4	$+2.9 \pm 1.5$
$\Delta d_{23}(\%)$	- 0.7	-	-0.7	-

TAB. 2.2 – Tableau géométries comparées des surfaces pures rencontrées

de vide (même si elle s'amortit exponentiellement (voir STM)), donc localement la partie extérieure de la surface est chargée négativement, ce qui induit une charge positive de la partie intérieure de la surface, qui par effet d'écrantage va produire une oscillation dans la densité électronique. Cette oscillation a pour conséquence de modifier les distances des atomes de surface de manière oscillante (vision physique)

La contraction de surface est surestimée par rapport aux résultats expérimentaux : cette surestimation n'est que de 0.15 Å.

2.6.4 Détermination de la densité de points-k

Au cours de cette thèse nous allons étudier un certain nombre de reconstructions de surface qui d'une part nécessitent de grandes cellules, mais aussi une grande précision dans les calculs d'énergie pour pouvoir les comparer. Comme la convergence absolue de l'énergie avec les points k est assez lente, il est plus subtil d'utiliser une convergence différentielle par rapport à une cellule de référence dont on connaît l'énergie. Dans notre cas, la base de nos surfaces est toujours constituée d'un feuillet de Ni qui représente le substrat. On utilise donc une surface de Ni(110) comme référence.

On détermine les points-k en utilisant une grande cellule (ici on a pris une 7x1) et on converge les points-k pour cette cellule. De plus, on effectue cette opération pour une cellule 1x1 de manière à contrôler l'évolution du maillage de l'espace réciproque avec la variation de la taille de nos cellules. Les tests ont montré que la géométrie converge plus rapidement que l'énergie. Avec des maillage de 1x6x1, une surface (7x1) est convergée au point vue géométrie, mais il faut monter à (2x9x1) pour avoir une convergence différentielle suffisante pour nos applications. La densité de points-k est maintenue constante dans l'espace réciproque de manière à garder la même précision d'intégration quelque soit la taille de notre cellule. Une surface 1x1 est suffisamment convergée en géométrie pour un maillage de 8x6x1 et en différentiel d'énergie d'adsorption pour 15x9x1 .

Une fois tous ces problèmes techniques réglés, on peut s'attaquer à l'étude physico-chimique de nos surfaces Pd/Ni(110).

Felix qui potuit rerum cognoscere causas

— Virgile (Géorgiques, II 489)
Mens agitat molem

— Virgile (L'Enéide, VI,727)

Chapitre 3

Étude théorique de la contrainte de surface

La contrainte (stress en anglais) des surfaces propres, bimétalliques ou avec des molécules adsorbées est un sujet qui reste d'actualité, malgré les nombreuses études qui ont été menées[57].

Pour commencer, il convient de définir ce qu'est une contrainte (qui est une notion qui provient de la mécanique des milieux continus). Par définition, si on définit une surface de contrôle S_i orientée par la direction i à l'intérieur du solide qui délimite deux zones dans ce solide, et si une force F_j orientée par la direction j est exercée d'une zone vers l'autre, la contrainte est alors :

$$\vec{F} = \sigma \vec{S} \quad (3.1)$$

Dans le cas général, cette grandeur est un tenseur $\sigma = \{\sigma_{ij}\}$ à 3x3 composantes. Cette grandeur est homogène à une force par unité de surface (N.m^{-2}) ce qui est la définition d'une pression (Pa). Il va être intéressant de la calculer, en particulier dans les cas où on la suppose homogène. Une manière simple est d'utiliser sa relation avec l'énergie :

$$\sigma_{ij} = \frac{1}{S_i} \left(\frac{\partial E}{\partial a_j} \right) \quad (3.2)$$

où \vec{a}_j est le vecteur de répétition de notre cellule dans la direction j . Cette relation n'est bien sûr valable que dans le cas des milieux continus parfaits. Pour les surfaces, on ne peut plus appliquer cette relation car à ce moment là la surface de contrôle S_i n'est plus définie strictement dans la direction z (perpendiculaire à la surface) du fait de la présence du vide.

3.1 Caractérisation de la contrainte de surface

Pour remédier à ce dernier problème, on définit la contrainte de surface σ_{ij}^S par :

$$\sigma_{ij}^S = \int_{-\infty}^0 (\sigma_{ij}(z) - \sigma_{ij}^{bulk}) dz \quad (3.3)$$

où $\sigma_{ij}(z)$ est le tenseur de contrainte de notre composé qui n'est pas homogène pour z près de la surface, mais qui converge vers la valeur σ_{ij}^{bulk} suffisamment loin de cette même surface. Dans de nombreux cas σ_{ij}^{bulk} est nul, car on part d'un substrat non contraint. La contrainte de surface σ_{ij}^S n'est plus alors dépendante de la direction z et elle est homogène à une force par unité de longueur (N.m^{-1}) ou encore une énergie par unité de surface (J.m^{-2} ou plutôt eV.Å^{-2}), c'est à dire homogène à une constante de force.

Cette contrainte peut être grossièrement de deux ordres : une contrainte en compression (i.e. localement la surface se comporte comme un ressort comprimé) ou en tension (i.e. localement la surface se comporte comme un ressort en tension).

Deux principaux problèmes surgissent de ces définitions. D'une part ces définitions sont a priori développées dans un cadre continu, ce qui peut poser quelques problèmes pour leur application au niveau atomique. Le deuxième point est que ces grandeurs sont simplement des grandeurs locales

pour une géométrie donnée qui traduisent un comportement restreint et un sens d'évolution ; elles ne donnent que la direction de relâchement de la contrainte. En aucun cas, ces grandeurs ne permettent de traduire l'évolution de cette contrainte avec la déformation et en particulier l'énergie emmagasinée. Or, c'est un tel point qui permet de prédire l'occurrence d'une reconstruction de la surface comme nous le verrons un peu plus loin[58](voir annexe I).

3.1.1 La surface Pd/Ni(110)

La surface la plus simple pour les dépôts Pd/Ni(110) à 1 monocouche (M.C.) est le dépôt hétéroépitaxial parfait d'une monocouche de Pd qui se met en site sur le Ni(110). Ce dépôt est à rapprocher de la monocouche Pd/Ni(111) étudiée précédemment [59] avec des méthodes semi-empiriques. Cette surface est simple, mais, on s'attend à une forte contrainte en compression des atomes de Pd qui ont des distances Pd-Pd dans la direction $[1 \bar{1} 0]$ égales à 2.49 Å imposées par le substrat de Ni, alors que le paramètre du Pd(Bulk) est 2.75 Å expérimentalement (et 2.81 Å en DFT).

Pour modéliser cette surface, on utilise un slab de 6 couches de Ni recouvert d'une couche de Pd épitaxial. On trouve alors (voir la table 3.1), que contrairement aux surfaces de Pd(110) et Ni(110) les surfaces Pd/Ni(110) présentent une oscillation de surface qui commence par une dilatation du plan de surface (que cela soit par rapport aux paramètres de la surface de Pd(110) avec 3% ou de Ni(110) avec 15.7 %). Ceci est déjà un comportement assez singulier pour une surface (110).

	distance interplan	écart au paramètre Ni (%)
$\Delta d_{12}(\%)$	1.444	+ 15.7 %
$\Delta d_{23}(\%)$	1.232	- 1.3 %
$\Delta d_{34}(\%)$	1.249	+0.1%
$\Delta d_{45}(\%)$	1.248	0 %

TAB. 3.1 – Oscillation des distances inter-plans pour une monocouche épitaxiale de Pd/Ni(110)

Un caractère important des métaux subissant une déformation macroscopique est de garder au premier ordre leur volume atomique. Ce fait se retrouve obligatoirement au niveau microscopique : calculons le volume d'un Pd de surface défini par : $d_{xx}.d_{yy}.(2d_{12} - d_{Ni-Ni})$ où d_{xx} et d_{yy} sont les vecteurs de répétition de la cellule dans les directions $[1 \bar{1} 0]$ et $[0 0 1]$ et d_{Ni-Ni} la distance inter-Ni dans le Ni massif. En supposant simplement que $d_{12} = \frac{d_{Ni-Ni} + d_{Pd-Pd}}{2}$, on obtient $d_{Pd-Pd} = (2 * d_{12} - d_{Ni-Ni})$. Le volume d'une surface de Pd(110) est 14.2 Å^3 donc contracté de 7.7 % par rapport au volume bulk (15.6 Å^3). Le volume des Pd de surface d'une surface (dilatée) Pd/Ni(110) est de 14.4 Å^3 . Les volumes sont très proches et donc au niveau atomique les Pd tendent à maintenir leur volume atomique constant au cours d'une déformation donnée. La dilatation de surface est liée à la contrainte épitaxiale sur le Pd qui impose des paramètres géométriques dans deux directions. Pour conserver le volume atomique, une dilatation du plan de surface supérieure à la contraction induite par la présence de la surface est donc nécessaire. La direction z apparaît déjà de manière particulière, car elle permet de relâcher la contrainte imposée par la déformation du Pd dans les directions x et y, en permettant au Pd d'être plus gros dans cette direction et ainsi maintenir son volume atomique constant.

3.1.2 Contrainte et énergie de contrainte

Pour les calculs de cette contrainte, on utilisera :

$$\sigma_{ij}^S = \frac{1}{l_i} \left(\frac{\partial E}{\partial a_j} - \frac{\partial E^{(b)}}{\partial a_j} \right) \quad (3.4)$$

Si on définit par \vec{k} le vecteur directeur de la surface, on a alors $\vec{l}_i = l_i \vec{k} \wedge \vec{i}$ qui dans la pratique est un vecteur de répétition de notre cellule. E est l'énergie d'un slab, ayant ses deux surfaces identiques et pour lesquelles on cherche à déterminer le stress de surface. $E^{(b)}$ est l'énergie d'une cellule bulk pour le même type d'atomes que ceux contenus dans le slab avec des vecteurs de répétition identiques pour les directions perpendiculaires à la surface. a_j est la direction de la contrainte.

Strictement, ces grandeurs dérivées s'obtiennent directement en deux calculs (un pour le slab et un pour le solide massif), par le théorème d'Hellmann-Feynmann appliqué aux vecteurs de répétition

de la cellule. Il suffit de faire ce calcul pour un slab de 7 couches de Ni recouvert sur chacune de ses deux faces d'une monocouche de Pd. Il faut noter que le nombre impair de Ni permet d'avoir un plan de symétrie dans notre cellule ce qui a deux avantages : minimiser (un peu) la taille de notre système qui est (insuffisamment par Vasp) réduit par symétrie, et de rendre équivalentes nos deux surfaces. Il faut impérativement que nos deux surfaces soient identiques, sinon on mesure une contrainte mixte qui est la somme des contraintes subies par chaque surface. Ensuite, on calcule le tenseur de contrainte de notre slab, pour des paramètres de cellule imposés par le Ni massif (i.e. $u_x=2.496$ Å et $u_y=3.53$ Å). De là, comme le paramètre de la cellule est celui de Ni(bulk), qui est défini comme le composé massif non contraint (i.e. minimum de l'énergie pour une déformation dans toutes les directions de répétition), on trouve le tenseur de surface : $\sigma_{xx}^s = -0.256$ eV.Å⁻² et $\sigma_{yy}^s = 0.110$ eV.Å⁻².

Ces valeurs sont comparables avec ce qui a déjà été trouvé pour les surfaces de Pd(110) pures [60] où $\sigma_{xx}^s = 0.171$ eV.Å⁻² et $\sigma_{yy}^s = 0.116$ eV.Å⁻². La contrainte dans la direction [0 0 1] est identique pour le Pd(110) et Pd/Ni(110), ce qui n'est pas surprenant au sens où cette direction n'est pas une direction de contact Pd/Pd. Par contre dans la direction [1 $\bar{1}$ 0], la contrainte des surfaces Pd/Ni(110) est cette fois beaucoup plus importante et surtout compressive alors que dans la surface Pd(110) cette contrainte est tensile.

Ceci s'explique simplement par un effet de taille. Le Pd (de taille 2.81 Å (en DFT)) est en épitaxie sur du Ni de paramètre 2.496 Å : on s'attend donc à ce que notre surface de Pd soit en compression.

Le problème de cette contrainte de surface est qu'elle n'est qu'un paramètre local du système qui ne présage pas de l'évolution possible et en particulier de la quantité d'énergie qui est stockée dans cette surface contrainte et qui éventuellement pourrait être libérée. Un autre paramètre important est le diamètre apparent d'un atome de surface. En général, les surfaces métalliques (110) pures se retrouvent contractées [61] pour compenser la perte de coordination des atomes de la surface en accroissant la force des liaisons restantes.

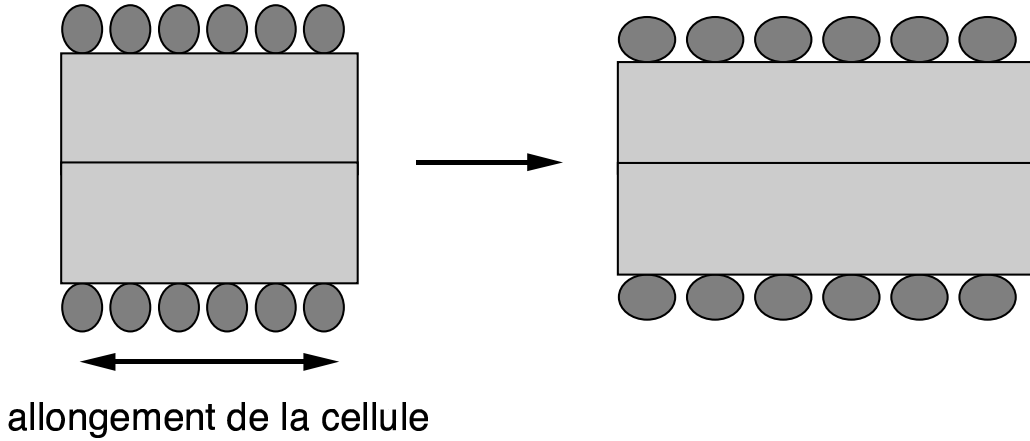


FIG. 3.1 – Déformation de la cellule élémentaire

Ces liaisons étant plus fortes la distance inter-atomique a tendance à diminuer : les atomes de surfaces sont contractés par rapport aux atomes de la masse. Pour le Pd en épitaxie sur le Ni on observe déjà une telle contraction dans la direction z. Quel est alors le diamètre apparent de notre atome de Pd sur Ni(110) ? Faisons une étude plus particulièrement sur la direction [1 $\bar{1}$ 0] qui est la plus contrainte.

L'énergie totale de notre slab est en première approximation la somme de l'énergie des deux surfaces et de l'énergie des atomes de centre de slab (cf. fig 3.1). Donc, pour isoler la contribution de la surface, on soustrait la contribution des atomes de centre du slab en considérant qu'ils se comportent comme des atomes de Ni massiques déformés au même paramètre.

Pour cela étudions l'évolution de l'énergie de la surface par Pd, $E(u_x)$ en fonction de la grandeur du vecteur de répétition \vec{u}_x définie par :

$$E(u_x) = \frac{1}{2} (E_{cell}(u_x) - 7.E_{bulk}(u_x)) \quad (3.5)$$

où $E_{cell}(u_x)$ est l'énergie de la cellule précédente en faisant varier la grandeur du vecteur de répétition \vec{u}_x (le vecteur \vec{u}_y est maintenu constant), $E_{bulk}(u_x)$ est l'énergie d'une cellule unitaire de Ni

massique maintenu à un vecteur de répétition \vec{u}_x , (\vec{u}_y constant), et le vecteur \vec{u}_z est mis à la valeur trouvée pour les Ni centraux dans notre cellule (ceux ayant le paramètre massif le plus marqué).

La contrainte de cette surface est alors le rapport de la dérivée de cette énergie par la déformation du slab (Fig.3.2) par la distance de répétition de la cellule dans la direction $[0\ 0\ 1]$. Ainsi, pour $u_x=2.496\text{ Å}$, qui correspond à l'épitaxie, on trouve $\sigma_{xx}^s = -0.271\text{ eV.Å}^{-2}$ qui est très proche de la valeur obtenue directement.

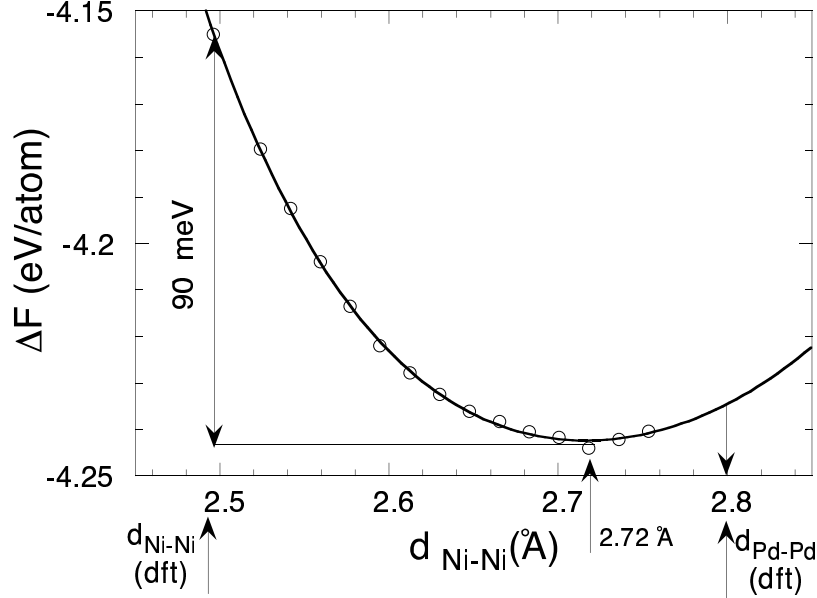


FIG. 3.2 – Évolution de l'énergie de surface en fonction de la déformation selon la direction $[1\ \bar{1}\ 0]$.

Cette courbe est une courbe en U qui présente un minimum pour la valeur $u_x = 2.72\text{ Å}$. Cette distance représente la distance inter-Pd vers laquelle les Pd de surface tendraient si ils n'étaient pas maintenus en épitaxie par le substrat de Ni. On peut calculer l'énergie de contrainte épitaxique, définie comme l'énergie gagnée par les Pd s'il existait un moyen de les faire passer de la situation contrainte de l'épitaxie, à une situation non contrainte définie par la position à 2.72 Å , sans perte des liaisons Pd-Ni. Cette position est intermédiaire entre le paramètre à l'épitaxie (2.496 Å) et le paramètre Pd bulk DFT (2.81 Å).

Les Pd de surface restent donc contractés par rapport au Pd bulk, ce qui est le comportement attendu pour des atomes de surface et de plus déjà observé pour les volumes atomiques dans le paragraphe précédent. Cette énergie de relaxation de contrainte correspond à la différence $E(2.496\text{ Å}) - E(2.72\text{ Å}) = 90\text{ meV}$. C'est à dire que s'il existe un moyen pour les Pd d'allonger la distance Pd-Pd jusqu'à 2.72 Å , sans diminuer les interactions Pd-Ni, cela permettrait au système de gagner une énergie de 90 meV par atome de Pd. Cet ordre de grandeur en énergie est très important par rapport aux énergies mises en oeuvre dans les reconstructions de surface. Donc, on s'attend à ce que la surface Pd/Ni(110) épitaxique soit une structure instable et qu'elle se reconstruise en une autre surface qui permettrait d'évacuer l'énorme contrainte épitaxique. Pour cela, nous allons étudier une famille particulière de surfaces qui présentent la particularité de relaxer une partie de cette contrainte épitaxique.

3.2 Reconstruction induite par contrainte

La manière la plus simple de relâcher la contrainte en compression des Pd de surface est de leur permettre d'augmenter la distance Pd-Pd dans la direction $[1\ \bar{1}\ 0]$. Le moyen le plus simple d'obtenir ceci est tout simplement de créer périodiquement une lacune de Pd et de permettre aux Pd de relaxer pour combler partiellement le vide laissé par cette lacune.

3.2.1 Description des surfaces à défauts : $\Lambda \times 1$

Nous avons étudié une famille de surface de cellule élémentaire $\Lambda \times 1$ (avec $\Lambda=1..10$). Ces structures présentent une lacune périodique dans la direction $[1\ \bar{1}\ 0]$ (celle de contrainte la plus forte). La structure

6x1 est représentée dans la fig. 3.3

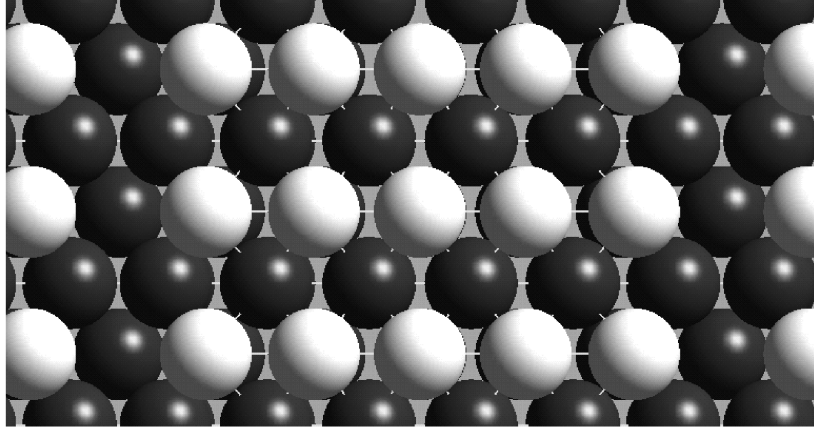


FIG. 3.3 – Vue de dessus d’une surface Pd/Ni(110) reconstruite par création périodique de lacunes

Pour pouvoir comparer la stabilité des surfaces $\Lambda \times 1$, il est nécessaire de trouver un critère énergétique. Pour cela, nous introduisons l’équilibre hypothétique entre une surface épitaxiale de Pd/Ni(110) appelée $\frac{Pd}{Ni}$ (étudié à la partie précédente) et une surface de Ni(110), $(\frac{0}{Ni})$ parfaite avec une surface reconstruite $\Lambda \times 1$ $(\frac{NPd}{(N+1)Ni})$ qui contient $N=(\Lambda - 1)$ Pd et Λ sites de Ni. On peut écrire l’équilibre suivant entre surfaces différentes :

$$(N) \frac{Pd}{Ni} + \frac{0}{Ni} \rightleftharpoons \frac{NPd}{(N+1)Ni} \quad \Delta f(N) \quad (3.6)$$

FIG. 3.4 – L’énergie ΔF macroscopique est associée à la différence d’énergie entre une surface purement épitaxiale $(\frac{1}{1})$ avec une surface de Ni(110) nue $(\frac{0}{1})$ et une surface lacunaire $(\frac{N}{N+1})$

Cette équation traduit la conservation du nombre de sites de Ni et du nombre d’atomes de Pd sur la surface. $\Delta f(N)$ est l’énergie associée à cette transformation. Si on considère une surface macroscopique, sur laquelle on dépose n_1 atomes de Pd en site épitaxial et que l’on laisse relaxer cette surface vers une surface reconstruite $\Lambda \times 1$ (cf. fig. 3.4), l’énergie macroscopique $\Delta \mathcal{F}$ associée à cette transformation est liée à $\Delta f(N)$ par :

$$\frac{\Delta \mathcal{F}}{n_1} = \frac{\Delta f(N)}{N} \quad (3.7)$$

Cette expression n’est valable que lorsqu’il y a suffisamment de sites de Ni libres sur la surface pour créer les structures à lacunes, c’est à dire pour un taux de couverture τ :

$$\tau \leq \frac{N}{N+1} \quad (3.8)$$

L’énergie par atome de Pd de surface est alors la grandeur qui permet la comparaison entre structures $\Lambda \times 1$. On a calculé l’énergie DFT associée à la transformation $\Delta f(N)$ pour $N=1-9$. On montre l’évolution de $\frac{\Delta f(N)}{N}$ en fonction de $N=\Lambda - 1$ dans la figure 3.5.

D’abord, l’énergie Δf est négative pour $N > 1$, donc les structures $\Lambda \times 1$ sont plus stables que les structures épitaxiales. On trouve une courbe présentant un minimum pour une reconstruction avec $\Lambda \approx 5-7$. Ceci correspond à un taux de couverture compris entre 0.80 et 0.86 et un gain énergétique de 56 meV par atome de Pd. La courbe passe par un minimum, ce qui signifie que certaines structures sont

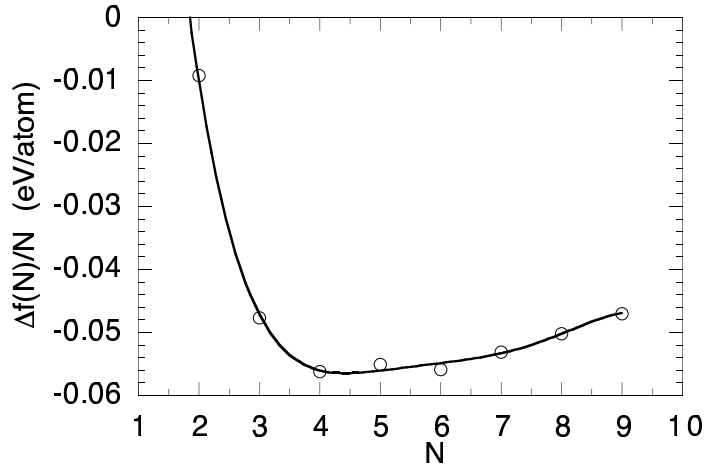


FIG. 3.5 – Énergie de formation par atome de Pd d'une structure $\Lambda \times 1$ en fonction du nombre d'atomes de Pd de surface. Les références énergétiques sont la monocouche hétéroépitaxiale parfaite Pd/Ni(110) et la surface parfaite de Ni(110). Les points calculés sont les cercles, le trait est là pour guider le lecteur (interpolation avec un polynôme d'ordre 4).

plus favorisées que d'autres. Donc sur une surface macroscopique, on s'attend à avoir des structures périodiques de période autour de 6.

La figure 3.6 montre l'écart à la position d'épitaxie pour les atomes dont la position est référencée à la position de la lacune (l'atome 1 est celui en bord de lacune), pour les différentes tailles de cellules étudiées.

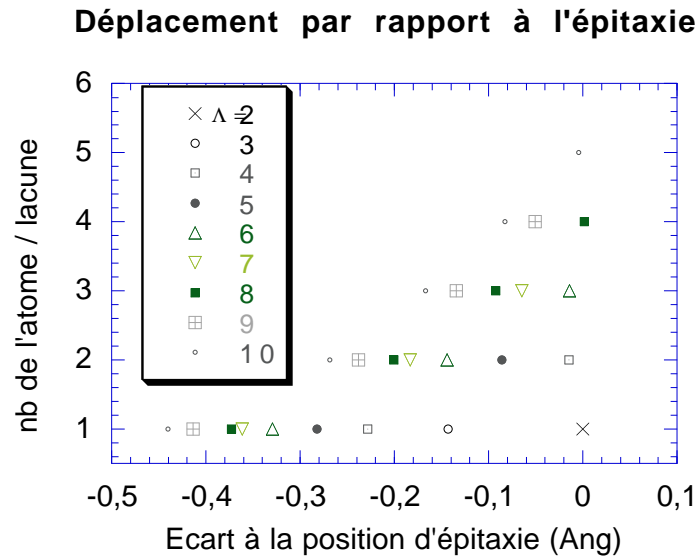


FIG. 3.6 – Déplacements par rapport à la position épitaxiale théorique des atomes de Pd de surface. Les atomes sont référencés par rapport à la lacune.

Les atomes les plus hors-site sont ceux de bord de lacune, et sont d'autant plus hors-site qu'ils sont proches de la lacune. Plus Λ est grand plus les atomes se retrouvent hors site. L'écart à l'épitaxie augmente avec la taille, mais reste relativement faible avec pour exemple un écart de 0.46 Å pour la 10×1 . Contrairement à ce qui avait été supposé [15], on n'observe pas de répartition homogène des Pd comblant ainsi les lacunes formées, même pour les grandes structures.

Maintenant, regardons de plus près ce qui se passe sur notre structure la plus stable la 6×1 . Sur cette surface, sur 6 sites de Ni on trouve 5 Pd. L'avantage de cette structure est qu'elle permet une augmentation de la distance inter-Pd qui passe 2.496 Å pour la structure épitaxiale à 2.66 Å pour cette cellule. Ceci a pour conséquence attendue de diminuer la forte contrainte épitaxiale de la monocouche

de Pd que nous avons étudiée dans le paragraphe précédent.

Ce dernier point se voit directement par le calcul de la contrainte de cette surface : on trouve pour cette reconstruction à défaut 6×1 $\sigma_{xx}^s = 0.006 \text{ eV.Å}^{-2}$ et $\sigma_{yy}^s = 0.109 \text{ eV.Å}^{-2}$. Notre contrainte σ_{xx}^s initialement égale à -0.256 eV.Å^{-2} passe à une valeur quasiment nulle et positive. σ_{yy}^s reste inchangée, ce qui est attendu car la reconstruction s'effectue dans la direction $[1 \bar{1} 0]$. La surface n'est plus en moyenne contrainte en compression dans la direction $[1 \bar{1} 0]$, mais très légèrement en tension. La distance moyenne Pd-Pd sur la surface étant de 2.66 Å , si on calcule la contrainte à la distance correspondante en utilisant la courbe du potentiel de surface des Pd (3.2), on trouve $\sigma_{xx}^s = -0.055 \text{ eV.Å}^{-2}$. Cette différence s'explique simplement par la présence de la lacune qui par conservation de l'indice de liaison implique la contraction des liaisons pour les Pd de bord de lacune. De plus, il manque une liaison Pd, donc ces effets cumulés sont suffisants pour annuler la contrainte compressive résiduelle de la surface de Pd.

Les structures $5-7 \times 1$ ont des périodes spatiales comprises entre 12.5 Å et 17.5 Å et présentent des ondulations de surface ressemblant au phénomène observé à la fois en LEED, X et en STM. Un point important est de déterminer les mécanismes énergétiques qui conduisent à la structuration périodique de ces surfaces.

3.2.2 Séparation des contributions énergétiques

Nous avons vu précédemment qu'un point important pour la structuration de ces surfaces est la relaxation de leur contrainte. Mais, elle seule ne permet pas d'expliquer le minimum observé, car la relaxation de cette contrainte favorise les petites cellules qui permettent de maximiser la libération de contrainte. La création de la lacune a un coût énergétique. En effet, il faut rompre une liaison Pd-Pd pour la créer, donc plus on crée de lacunes plus cela coûte de l'énergie : cela favorise les grandes périodes de reconstruction. Enfin une contribution nécessaire à prendre en compte est tout simplement les liaisons Pd-Ni qui maintiennent en site le Pd ne lui permettant pas de se répartir de manière homogène pour combler la lacune et rétablir une liaison Pd-Pd.

Dans un premier temps, nous pouvons décomposer l'énergie totale d'une cellule $\Lambda \times 1$: $E_{\frac{NPd}{(N+1)Ni}}$ en écrivant sa décomposition, comme la somme de N cellules de Pd épitaxique et d'une surface de Ni(110) (cf. rq. 3.7).

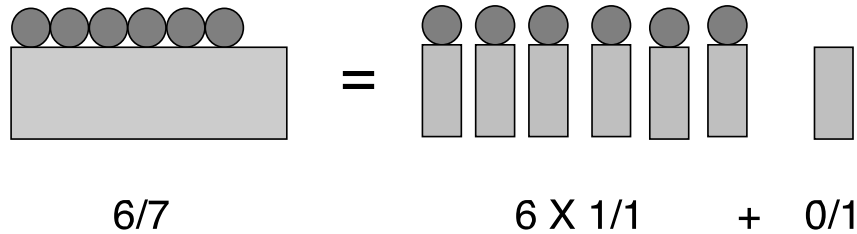


FIG. 3.7 – Décomposition de l'énergie totale du système.

On retrouve alors $\Delta f(N)$ (voir 3.6) :

$$E_{\frac{NPd}{(N+1)Ni}} = N.E_{\frac{Pd}{Ni}} + E_{\frac{0Pd}{Ni}} + \Delta f(N) \quad (3.9)$$

Si on décompose $\Delta f(N)$ selon nos trois contributions :

$$\Delta f(N) = E_{lacune} + N.\Delta E_{epitaxie} + (N-1).\Delta E_{contrainte} \quad (3.10)$$

Avec E_{lacune} , énergie de création de lacune, $\Delta E_{epitaxie}$, énergie d'écart à la position d'épitaxie pour un des N atomes de Pd passant de sa position en site à sa position d'équilibre dans la $\Lambda \times 1$ et $\Delta E_{contrainte}$ l'énergie libérée lorsque l'on augmente les distance Pd-Pd. E_{lacune} est supposée constante avec N, ce qui est justifié par la faible interaction entre les Pd de bord de lacune qui restent éloignés (distants au minimum de 4 Å pour la 10×1).

On modélise le potentiel lié à $\Delta E_{epitaxie}$ par un potentiel harmonique : $\Delta E_{site} = \frac{1}{2}k_e(x - x_{epi})^2$, d'une part à cause de la symétrie locale d'un site d'épitaxie et d'autre part par les faibles déplacements mis en oeuvre. k_e est alors la constante élastique de maintien des atomes de Pd en site. x_{epi} est la position du site d'épitaxie.

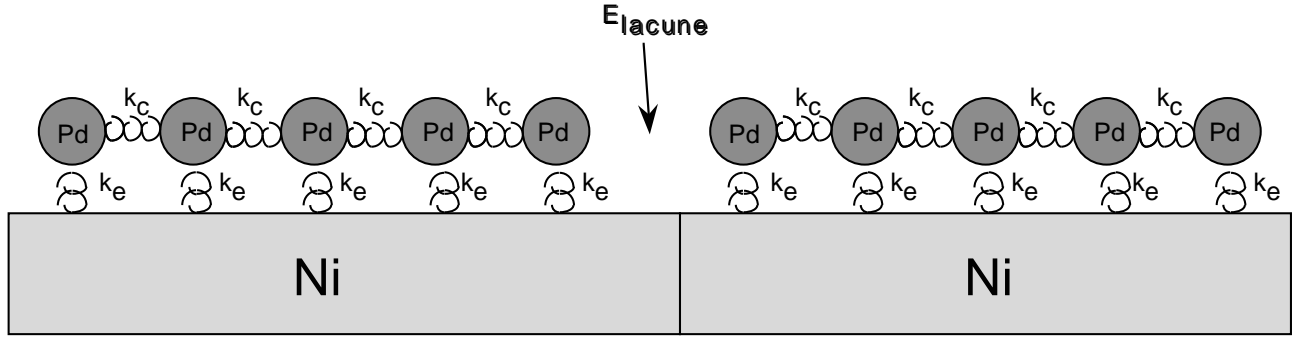


FIG. 3.8 – Schéma de décomposition de l'énergie Δf en trois composantes : $\Delta E_{\text{contrainte}}$: k_c , E_{lacune} et $\Delta E_{\text{epitaxie}}$: k_e

Enfin, on modélise $\Delta E_{\text{contrainte}}$ par le potentiel trouvé au 3.2 pour les $(N-1)$ liaisons Pd-Pd.

Cette décomposition élastique de l'énergie est représentée par le schéma 3.8. On se trouve avec deux paramètres inconnus (ΔE_{lacune} , k_e) et un jeu de données de 8 points, qui sont suffisants pour comparer ce modèle et la variation de l'énergie obtenue par calculs DFT (3.9 (a)). L'accord entre les deux courbes est très bon, sauf pour le point $N=2$. On trouve $k_e=0.35 \text{ eV.Å}^{-2}$ et $\Delta E_{\text{lacune}}=20 \text{ meV}$. Ces valeurs peuvent apparaître faibles par rapport aux constantes de forces et énergies de liaisons usuelles. Cependant, ce sont des paramètres moyens qui prennent en compte à la fois la relaxation des atomes de surface, mais aussi de tous les Ni de sous-surface.

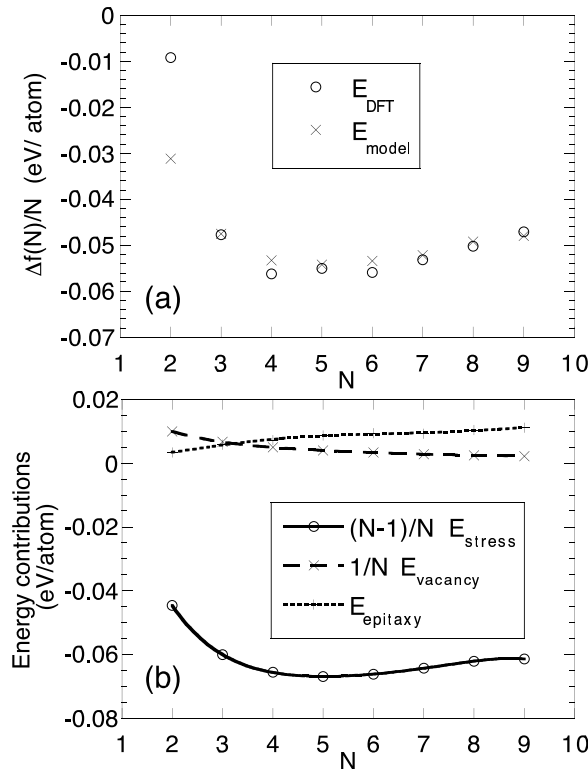


FIG. 3.9 – (a) Comparaison entre l'énergie de formation $\frac{\Delta f(N)}{N}$ (eV/atome de Pd) obtenue par calculs DFT (cercles) et par le modèle élastique (croix), en fonction du nombre N d'atomes de Pd. (b) Décomposition de l'énergie de formation du modèle élastique dans ses trois contributions : $(N-1)/N \cdot \Delta E_{\text{contrainte}}$, $\Delta E_{\text{lacune}}/N$ et $\Delta E_{\text{epitaxie}}$

L'évolution de $\frac{\Delta f(N)}{N}$ peut donc être expliquée par la compétition entre ces trois contributions énergétiques. Comme le montre la figure 3.9 (b), la contribution principale à la stabilité de la reconstruction, est l'énergie de relaxation de contrainte $\Delta E_{\text{contrainte}}$. La courbe $(N-1)/N \cdot \Delta E_{\text{contrainte}}$

se comporte comme l'énergie totale $\frac{\Delta f(N)}{N}$ avec un minimum d'énergie de -70 meV contre -60 meV pour $\frac{\Delta f(N)}{N}$. Ainsi, $\Delta E_{\text{contrainte}}$ semble être la force motrice de la reconstruction. $\Delta E_{\text{epitaxie}}$ est la principale contribution qui s'oppose à $\Delta E_{\text{contrainte}}$ pour les grandes structures et croît continûment avec la taille du système, tandis que ΔE_{lacune} joue principalement pour les petites structures.

Si ΔE_{lacune} était nulle alors le système stable serait constitué de Pd isolés sur la surface de Ni séparés par une (des) lacune(s). Par contre, si $\Delta E_{\text{epitaxie}}$ était nulle, les Pd se répartiraient de manière uniforme sur la surface de Pd (disparition de la lacune), selon la période qui permet de minimiser $\Delta E_{\text{contrainte}}$. Le cas des Pd sur Ni(110) est donc un cas intermédiaire où l'énergie de création de lacune est suffisamment importante pour induire des îlots de Pd et $\Delta E_{\text{epitaxie}}$ est suffisamment importante pour conserver une lacune. En conclusion, la structure doit être suffisamment grande pour compenser le coût de création de lacune, mais pas trop pour que l'écart à la position d'épitaxie des atomes de Pd (principalement de bord de lacune) ne coûte pas trop en énergie. Entre ces deux cas limites doit forcément exister un minimum.

Ce mode unidimensionnel donne une compréhension qualitative des phénomènes mis en jeu dans la structuration des surfaces Pd/Ni(110) dans la direction $[1 \bar{1} 0]$. Mais, il n'explique pas toutes les observations expérimentales. En effet, on observe des structures périodiques dans la direction $[1 \bar{1} 0]$, mais ces structures sont, de plus, en phase selon la direction $[0 0 1]$. Donc, nos rangées de Pd ne sont pas simplement des rangées isolées, mais il doit exister un mécanisme permettant la mise en phase des lacunes.

3.2.3 Mise en ordre dans la direction $[001]$

Comme nous l'avons vu précédemment, il existe au moins une famille de reconstructions de type $A \times 1$ plus stable que la monocouche épitaxiale. Mais la mise en cohérence de ces reconstructions reste inexpliquée. Pour remédier à cela, nous avons étudié une cellule 7×2 , ou nous avons déplacé la lacune d'une rangée de Pd par rapport à l'autre (fig. 3.10 (a)). La variation de l'énergie de cette cellule en fonction de la position relative des lacunes est donnée par la fig. 3.10 (b).

On observe que le minimum de cette courbe est obtenu lorsque les lacunes sont en phase. L'énergie augmente continûment avec l'augmentation de distance entre lacunes de manière très importante (de l'ordre de 100 meV pour le premier déphasage de site et près de 50 meV pour les 2 suivants). Cette énergie est énorme pour des surfaces, donc on s'attend à avoir une importante force attractive entre lacunes dans la direction $[0 0 1]$ qui doit conduire à une forte mise en ordre des structures périodiques dans cette direction. De plus ceci impose une période Λ commune à toutes les cellules dans cette direction. La question est d'expliquer quel phénomène permet de créer une telle attraction entre lacunes.

Les rangées dans le modèle précédent ont été considérées comme indépendantes entre elles. Or, ceci ne peut être si il existe une forte attraction entre lacunes, qui reste importante à 3 sites de distance.

Ces lacunes de Pd ressemblent fortement, comme nous le verrons dans le chapitre suivant, à une amorce de dislocation. Or, dans les dislocations l'interaction élastique à travers le champ de déformation du substrat [62] a été mise en avant pour comprendre les interactions entre dislocations. Ici, la structure en phase correspondrait à une dislocation de vecteur de Burglar dans la direction $[1 \bar{1} 0]$ qui minimise le volume de la dislocation. Les autres cas provoquent l'augmentation du volume de la dislocation et donc l'énergie élastique emmagasinée, ce qui a pour effet d'augmenter l'énergie du système.

Du point de vue microscopique, une vision équivalente consiste à prendre en compte l'effet de la déformation du substrat de Ni. En effet ce sont les Ni, particulièrement de sous-surface qui permettent une interaction mécanique entre rangées.

On observe, dans le cas où les lacunes sont en phase (ligne A et B du a) de la fig 3.10), que le substrat de Ni est contraint de la même manière par les atomes de Pd, ce qui permet une meilleure relaxation de la contrainte de ces Pd (effet cumulatif). En effet comme on le voit sur le schéma les forces (représentées par des flèches) exercées par les Pd sur les Ni de sous-surface sont en phase et vont pouvoir être réduites par déformation des couches de substrat. Par contre dans le cas où les lacunes ne sont pas en phase (lignes B et C), les sous couches de Ni subissent des forces de direction opposée de la part des Pd de ces deux rangées, qui globalement s'annulent empêchant le déplacement du Ni de sous surface et donc induit un amoindrissement de la relaxation de la contrainte des Pd par le substrat Ni. Ceci est aussi observé par l'intermédiaire de la contrainte de surface qui est de $\sigma_{xx}^s = 0.01 \text{ eV.Å}^{-2}$ pour la cellule en phase, mais qui est de -0.01 eV.Å^{-2} pour la cellule déphasée de 2 sites. On observe donc que la mise en phase permet une meilleure libération de la contrainte compressive des

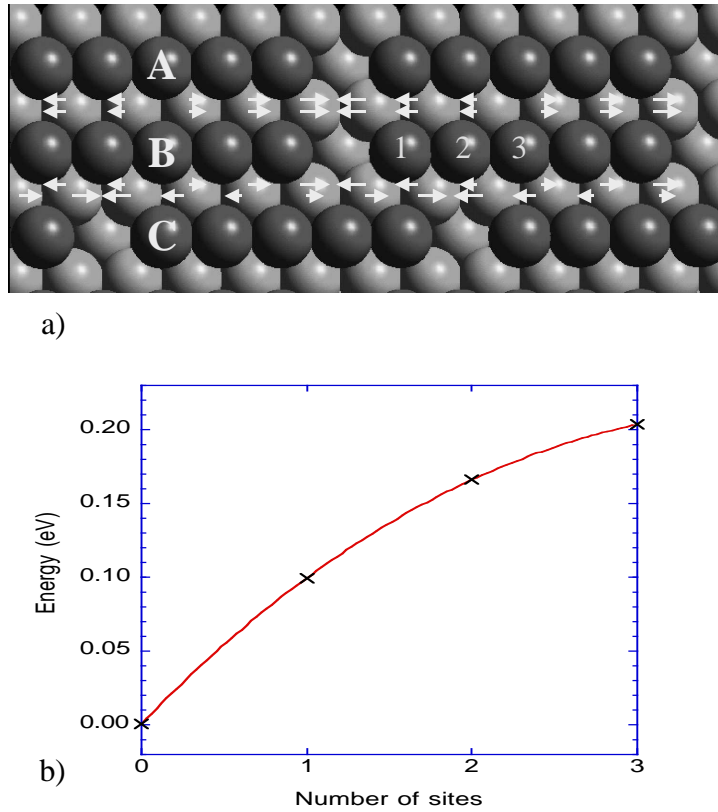


FIG. 3.10 – (a) Représentation de rangées de Pd sur Ni(110) reconstruites, avec soit les rangées en phase (cas A-B), soit distantes de deux sites épitaxiaux (cas B-C). Les flèches représentent les forces qui s'exercent sur les sous couches de Ni en raison des déplacements des Pd. (b) Variation de l'énergie de cette cellule en fonction de la position relative des lacunes : la distance est exprimée en site de surface. La référence énergétique est pour la cellule avec ses rangées en phase

Pd de surface.

Les sous couches de Ni semblent être le vecteur de l'interaction entre rangées de Pd et jouent un rôle décisif dans l'ordre de notre surface. Il serait intéressant de comprendre comment du point de vue microscopique, les Ni permettent la relaxation des Pd de surface. Pour cela, nous avons développé une théorie qui permet une approche au niveau atomique de l'élasticité. C'est ce que nous présentons dans la partie suivante.

3.3 Vision microscopique de la contrainte : modèle J

3.3.1 Objectifs

La DFT telle quelle est actuellement possède plusieurs principales limites :

- limite de taille principalement : calculs possibles simplement pour quelques centaines d'atomes métalliques au maximum
- non localité : la dft donne l'énergie totale et il est difficile de remonter à une partition simple de l'énergie au niveau local lors d'une relaxation de système.
- de temps : on ne peut étudier la cinétique de système même avec un fort comportement élastique que sur quelques ns. Trouver les spectres de phonons pour les grands systèmes est difficile.

Ainsi, pour définir le comportement élastique d'un système de grande dimension, nous allons déjà devoir trouver une décomposition judicieuse de l'énergie. L'objectif de cette modélisation est d'utiliser les résultats DFT pour représenter la mécanique qui régit les contraintes au niveau atomique.

3.3.2 Décomposition de l'énergie total d'un système

Pour tout assemblage d'atomes, on a :

$$\langle \psi_0 | H | \psi_0 \rangle = E_0(\vec{X}_0)$$

Comme nous l'avons déjà vu dans la partie méthodologie, nous avons respectivement $\vec{X}^0 = \{X_i^0\}$, le vecteur des coordonnées généralisées (3N coordonnées) des N atomes dans une position initiale, ψ_0 la fonction d'onde de l'état fondamental électronique de ce système et E_0 l'énergie de ce système.

Si on déplace ces N atomes en une nouvelle position $\vec{X} = \{X_i\}$, on obtient la relation sur l'énergie :

$$\begin{aligned} E(\vec{X}) = E(\vec{X}_0) - \vec{f} \cdot (\vec{X} - \vec{X}_0) + \frac{1}{2} \cdot {}^t(\vec{X} - \vec{X}_0) \mathcal{J}(\vec{X} - \vec{X}_0) \\ + \frac{1}{6} (\vec{X} - \vec{X}_0)^t (\vec{X} - \vec{X}_0) \mathcal{C}(\vec{X} - \vec{X}_0) + O(\|\vec{X} - \vec{X}_0\|^4) \end{aligned} \quad (3.11)$$

où le gradient du système (i.e. les forces agissant sur chaque atome) est $\vec{f} = -\overrightarrow{\text{grad}}E = \{-\frac{\partial E}{\partial X_i}\}$ et \mathcal{J} la jacobienne du système définie par $\{\mathcal{J}_{i,j}\} = \{\frac{\partial^2 E}{\partial X_i \partial X_j}\}$, \mathcal{C} la cubique définie par $\{\mathcal{C}_{i,j,k}\} = \{\frac{\partial^3 E}{\partial X_i \partial X_j \partial X_k}\}$ i,j,k étant les indices sur les coordonnées généralisées des atomes.

L'énergie de notre système n'est donc une variable que de la position des noyaux atomiques.

Nous avons vu dans le chapitre méthodologie (2.32), qu'il était possible de calculer les dérivées secondes de l'énergie et donc d'en déduire la Jacobienne \mathcal{J} en 6N+1 calculs. Pour la cubique \mathcal{C} cependant, c'est de l'ordre de 9N² calculs qu'il faudrait effectuer ce qui est prohibitif pour les gros systèmes. Dans un premier temps, nous nous limiterons donc dans la pratique à l'ordre 2 de l'énergie, mais la théorie est généralisable à n'importe quel ordre.

3.3.3 La méthode de la jacobienne locale

Postulats de base

Postulat 1 (localité) : Les propriétés mécaniques locales d'un atome dépendent simplement de son environnement local : c'est à dire simplement de la nature et de la position de ses premiers, seconds... voisins. On suppose que la dépendance est finie spatialement, c'est à dire qu'il existe n fini, tel que l'utilisation des n premiers voisins suffit à définir l'énergie à une précision donnée quelconque.

Postulat 2 (transférabilité) : Des atomes dans le même environnement local (i.e. même coordinance, ayant des voisins de même coordinance etc ...) et de structure géométrique locale proche (i.e. on peut passer d'une structure à l'autre par déformation modérée continue du système) ont les mêmes caractéristiques mécaniques locales. Dans la pratique, on peut considérer les structures électroniques locales qui doivent être proches, pour que l'on puisse décrire de manière correcte un groupe donné d'atomes.

Postulat 3 (limite harmonique) : Les dérivées secondes de l'énergie reproduisent le comportement énergétique et structural des systèmes étudiés, dans la limite des faibles déformations. Les déplacements atomiques relatifs doivent être suffisamment faibles pour être assimilables à une déformation harmonique.

Validation des postulats

Le premier postulat est utilisé depuis des dizaines d'années en mécanique moléculaire. Expérimentalement, le fait de modifier les caractéristiques mécaniques d'un barreau de métal à une extrémité ne change pas les propriétés mécaniques de l'autre extrémité. Donc, il existe bien un n qui vérifie le postulat 1, même s'il peut a priori être grand. Cependant, pour les déformations locales d'une position atomique, l'effet sur les voisins est d'une portée relativement faible. Prenons la jacobienne calculée

dans l'exemple de méthodologie. C'est la jacobienne d'une molécule d'éthylène adsorbée sur une surface de Pd (3.11). On s'aperçoit que les interactions entre atomes sont à courte distance et seuls les plus proches voisins (et très faiblement les deuxièmes) sont touchés. Donc, dans la pratique, pour les exemples qui vont nous intéresser, le postulat 1 s'applique bien même dans la limite aux premiers voisins.

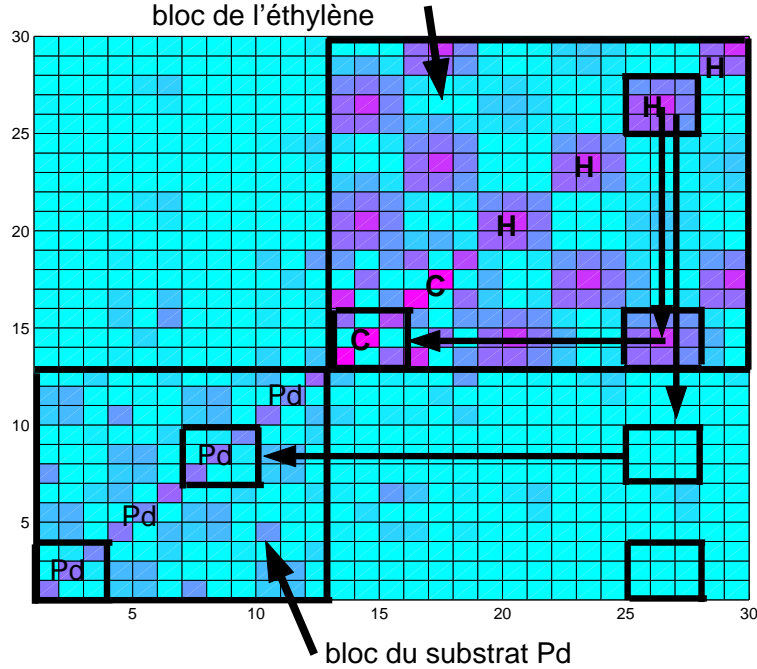


FIG. 3.11 – Représentation graphique de la jacobienne d'une molécule d'éthylène adsorbée sur une surface de Pd sous la forme : $\log(0.1+|J_{ij}|)$. Les parties claires indiquent une absence d'interaction, les parties foncées une forte interaction. La liaison C-H est visualisée comme un bloc hors diagonale (encadré). On observe une absence d'interaction forte entre le H et le Pd en raison de la quasi nullité du bloc hors diagonale correspondant. Les deux blocs Pd qui sont entourés ont des caractéristiques proches : ce sont des atomes équivalents

Le deuxième postulat, signifie globalement que deux atomes dans le même environnement chimique possèdent les mêmes propriétés mécaniques locales. Ceci est clair dans le cas d'un métal massif parfait ou localement chaque atome possède les mêmes propriétés. Dans le cas d'une surface, tous les atomes ne sont pas équivalents : on définit le sens "équivalent" comme possédant un environnement chimique proche (même nombre de voisins et structure électronique proche). Par exemple dans les structures $\Lambda \times 1$ étudiées dans ce chapitre, les atomes de bord de lacune et ceux de centre de rangées n'ont pas le même nombre de voisins et donc sont non-équivalents. Si on regarde la jacobienne pour des atomes équivalents, on observe une grande proximité de structures.

Enfin, le troisième postulat est vérifié tant que l'on se limite à des déformations harmoniques du système : généralement, on se place dans le cas de déformation inférieures à 10 %.

Donc, ces postulats s'expriment mathématiquement par un certain nombre de relations entre un atome et ses voisins qui permettent d'en extraire ses propriétés énergétiques et mécaniques.

Approximation de la jacobienne locale

Soit un système de référence S_0 à l'équilibre (i.e. $\vec{f} = \vec{0}$), dans une position \vec{X}_0 , alors son énergie $E(\vec{X})$ pour une nouvelle position du système \vec{X} est donnée par (application du postulat 1 et 3) :

$$E(\vec{X}) = E(\vec{X}_0) + \frac{1}{2} \sum_{i,\alpha} \sum_{j,\beta} J_{i,\alpha}^{j,\beta} x_{i,\alpha} x_{j,\beta} + O(\|\vec{x}\|^3) \quad (3.12)$$

avec $x_{i,\alpha} = X_{i,\alpha} - X_{i,\alpha}^0$

alors la force qui s'exerce sur un atome n est donnée par

$$\vec{f}_n = \left\{ \frac{\partial E}{\partial x_n} \right\}_{\alpha=x,y,z} \quad (3.13)$$

soit simplement :

$$\{f_n\}_{\gamma=x,y,z} = \sum_{i,\alpha} J_{i,\alpha}^{n,\gamma} . x_{i,\alpha} + O(\|\vec{x}\|^2) \quad (3.14)$$

On voit ainsi que la force subie par l'atome est linéaire de la positions de tous ses autres voisins. Or, si on ne prend en compte que l'interaction au premier voisin (ce qui est déjà une bonne approximation d'après nos calculs), cela donne :

$$\{f_n\}_{\gamma=x,y,z} = \sum_{i=\mathbb{N}(n),\alpha} J_{i,\alpha}^{n,\gamma} . x_{i,\alpha} + O(\|\vec{x}\|^2) \quad (3.15)$$

où $\mathbb{N}(n)$ est l'ensemble des plus proches voisins de n . Ceci est l'approximation de la jacobienne locale définie pour chaque atome n par les deux ensembles $\{h_{i,\alpha}^{n,\gamma}\}_{i=\mathbb{N}(n)}^{\alpha=x,y,z}$ et $\{X_{i,\alpha} - X_{n,\gamma}^0\}_{i=\mathbb{N}(n)}^{\alpha=x,y,z}$. Ces deux ensembles caractérisent toutes les propriétés mécaniques élastiques de notre atome n dans son environnement.

3.3.4 Algorithme

Nous recherchons une description locale de la force subie par chaque atome, de manière à simplifier le problème. On utilise donc la formule précédente, en remarquant l'invariance des forces par changement de repère galiléen. On se place dans le repère coïncidant avec l'atome n et on réexprime les nouvelles coordonnées $z_{i,\alpha}$ des autres atomes dans ce référentiel :

$$z_{i,\alpha} = x_{i,\alpha} - x_{n,\alpha} \quad (3.16)$$

alors :

$$\{f_n\}_{\gamma=x,y,z} = \sum_{i=\mathbb{N}(n),\alpha} J_{i,\alpha}^{n,\gamma} . z_{i,\alpha} + O(\|\vec{z}\|^2) \quad (3.17)$$

car

$$\forall n, \alpha, \gamma \quad \left(\sum_{i=1}^N J_{i,\alpha}^{n,\gamma} \right) = 0 \quad (3.18)$$

qui est une propriété intrinsèque de la jacobienne avec :

$$J_{i,\alpha}^{j,\beta} = J_{j,\beta}^{i,\alpha} \quad (3.19)$$

donc au premier ordre, on a :

$$\{f_n\}_{\gamma=x,y,z} = \sum_{i=\mathbb{N}(n),\alpha} J_{i,\alpha}^{n,\gamma} . z_{i,\alpha} \quad (3.20)$$

qui permet de calculer la force exercée sur l'atome n simplement en fonction des positions des plus proches voisins (i.e $\{z_{i,\alpha}\}$) par rapport à l'atome n .

En conclusion, il suffit d'obtenir les couples $\{z_{i,\alpha}\}_{i=\mathbb{N}(n)}^{\alpha=x,y,z}$ et $\{J_{i,\alpha}^{n,\gamma}\}_{i=\mathbb{N}(n)}^{\alpha=x,y,z}$ pour définir la force d'un certain type d'atome n .

Cet algorithme traduisant les forces subies par chaque atome est incorporés dans un programme de minimisation d'énergie par dynamique moléculaire avec frottement, qui permet de trouver les structures minimisant l'énergie du système reconstruit. Ce programme est présenté dans l'annexe 2.

3.3.5 Expression de l'énergie

On tente de trouver l'expression de l'énergie en fonction des variables :

$$E(\vec{X}) = E_0 + \frac{1}{2} \cdot {}^t(\vec{X} - \vec{X}_0)J(\vec{X} - \vec{X}_0) + O(\|\vec{x}\|^3)$$

si on prend la position relaxée du système comme position de référence.

alors on peut réécrire :

$${}^t(\vec{X} - \vec{X}_0)J(\vec{X} - \vec{X}_0) = \sum_{n,\gamma} x_{n,\gamma} \sum_{j,\beta} z_{j,\beta} J_{n,\gamma}^{j,\beta} \quad (3.21)$$

où $x_{n,\gamma} = X_{i,\gamma} - X_{i,\gamma}^0$ et $z_{i,\alpha} = x_{i,\alpha} - x_{n,\alpha}$

Alors, la variation d'énergie entre les deux états apparaît comme le produit pondéré de $x_{n,\gamma}$ représentant le déplacement de l'atome considéré et de $z_{i,\alpha}$ représentant le déplacement relatif des voisins de l'atome considéré, par le coefficient de la jacobienne $J_{n,\gamma}^{j,\beta}$. On définit la variation locale d'énergie d'un atome n par :

$$\Delta E_{local}(n) = x_{n,\gamma} \sum_{j,\beta} z_{j,\beta} J_{n,\gamma}^{j,\beta} \quad (3.22)$$

Ainsi, on trouve une partition naturelle de la variation de l'énergie au cours d'une relaxation harmonique. Le calcul de cette énergie se fait simplement en connaissant le point initial et final du calcul. Ainsi, on a accès à un paramètre local de la variation de l'énergie totale qui nous permet d'étudier les relaxations de contrainte au niveau de l'atome.

3.3.6 Application à une famille de surface

Il est intéressant d'utiliser cette méthode pour les structures $\Lambda \times 1$ que l'on a étudiées dans les paragraphes précédents. Pour cela, il est nécessaire de définir une référence énergétique commune pour notre famille de surfaces. La référence énergétique que nous avons choisi est la monocouche épitaxiale parfaite.

Présentation des calculs de liaison DFT-modèle élastique

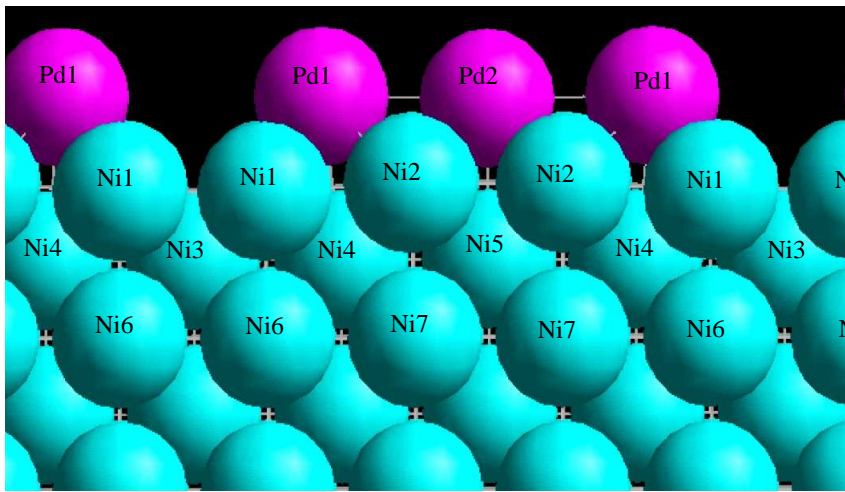


FIG. 3.12 – Cellule 4x1 lacunaire, utilisée comme cellule de référence dans le modèle de la jacobienne locale

Pour définir les paramètres dont nous avons besoin, il faut définir un système de référence (référence structurale). Dans notre cas, nous avons utilisé la cellule 4x1 avec 3 atomes de Pd en surface. Cette cellule est la cellule de taille minimale à employer. En effet une plus petite cellule (la 3x1) ne contient pas de Pd de centre d'amas qui est a priori non équivalent à un Pd de bord d'amas n'ayant pas la même coordination (7 contre 6). Nous avons classé les atomes en 9 classes équivalentes et utilisé les atomes de cette cellule pour définir chaque classe (cf. fig 3.12) :

- Pd₁ : Pd de bord de lacune
- Pd₂ : Pd de centre d'amas
- Ni₁ : Ni de sous lacune (première sous-couche)
- Ni₂ : Ni de sous amas de Pd (première sous-couche)
- Ni₃ : Ni de sous de lacune (deuxième sous-couche)
- Ni₄ : Ni de bord de lacune (deuxième sous-couche)
- Ni₅ : Ni de sous amas de Pd (deuxième sous-couche)
- Ni₆ : Ni de sous de lacune (troisième sous-couche)
- Ni₇ : Ni massique (les autres sous-couches)

On calcule les éléments caractéristiques de ces atomes équivalents, c'est à dire les distances de référence $\{z_{i,\alpha}\}_{i=\mathbb{Q}(n)}^{\alpha=x,y,z}$ et les constantes de force locales $\{J_{i,\alpha}^{n,\gamma}\}_{i=\mathbb{Q}(n)}^{\alpha=x,y,z}$ calculées par déplacement finis des atomes (déplacement de 0.1 Å). On se limite aux premiers voisins pour l'obtention de ces grandeurs.

Maintenant, pour chaque surface $\Lambda \times 1$, on reconstruit une surface à partir des briques élémentaires définies ci-dessus. Les bords de lacunes sont construits de la même manière et on insère au centre des Pd₂ pour représenter les Pd centraux des Ni₂ en 2^{ème} sous-couche et des Ni₇ pour les autres Ni (cf. fig. 3.13).

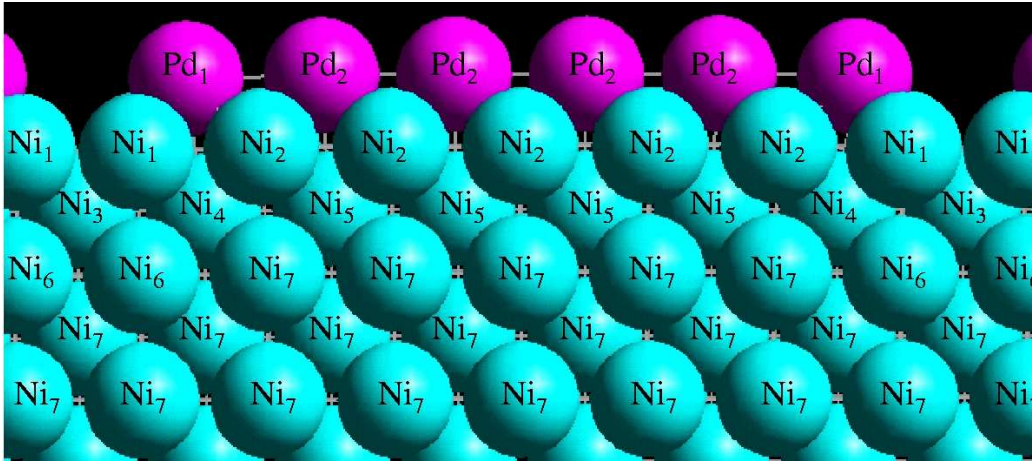


FIG. 3.13 – Cellule 7x1 lacunaire, reconstruite à partir des jacobiniennes locales d'une surface 4x1

Ainsi, on peut reconstruire toutes les surfaces $\Lambda \times 1$ de cette manière et atteindre des tailles inaccessibles pour la DFT. On peut, aussi rajouter des couches de substrat de Ni qui permettent la relaxation d'une partie de la contrainte à longue portée dans le Ni. Une fois cette étape effectuée, on laisse le système relaxer vers sa nouvelle position d'équilibre.

On étudie la variation d'énergie $\Delta E(N)$ correspondant au passage de nos atomes dans une situation épitaxiale vers la nouvelle situation relaxée. Cette énergie est proche de l'énergie DFT calculée. Ces énergies ne diffèrent que par l'énergie de création de la lacune que l'on peut supposer constante du fait de la grande distance Pd-Pd de bord de lacune.

Pour les comparaisons énergétiques entre les énergies Δf calculées par DFT et les énergies $\Delta E(N)$ de modèle de la jacobienne local, on a simplement :

$$\Delta f(N) - \Delta f(3) = \Delta E(N) - \Delta E(3) \quad (3.23)$$

la différence $\Delta f(3) - \Delta E(3)$ correspondant à l'énergie de création de lacune sans relaxation des atomes l'entourant. Dans le cas des structures $\Lambda \times 1$ et pour le modèle J, on trouve que l'énergie de création de la lacune est de 96 meV, ce qui est plus grand que celle trouvée dans le modèle précédent. Cet ordre de grandeur est conforme à une énergie de formation de lacune.

comparaison DFT-modèle élastique

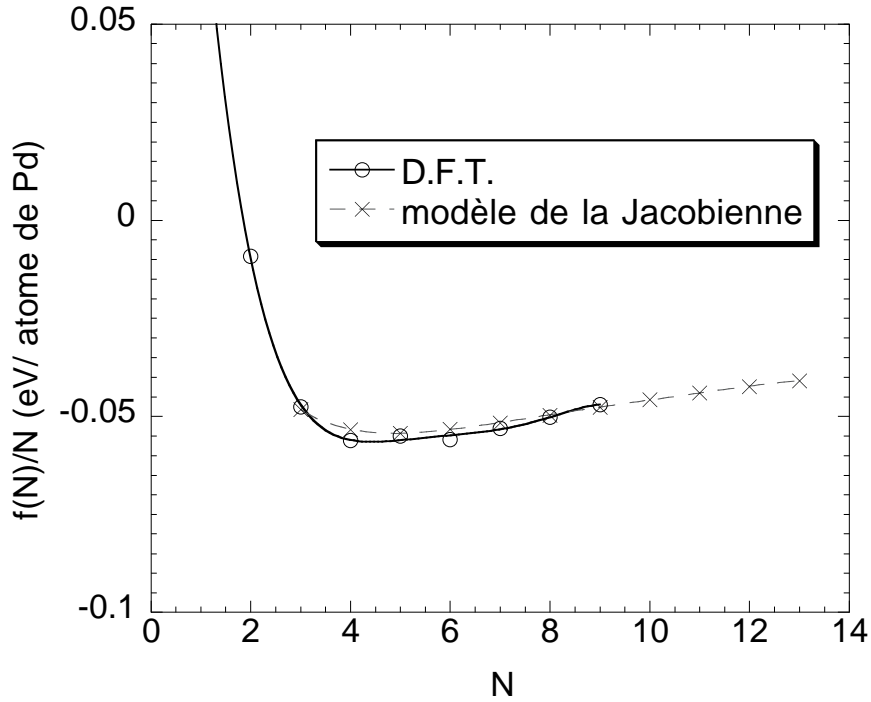


FIG. 3.14 – Comparaison entre les variations d'énergies $\frac{\Delta F(N)}{N}$ calculés par DFT et par le modèle de la jacobienne locale en fonction du nombre d'atome N de Pd dans la cellule élémentaire

Par cette méthode de jacobienne locale, on obtient deux types d'informations :

- Une information géométrique sur la structure d'équilibre des surfaces $\Lambda \times 1$.
- Une information sur l'énergie libérée par rapport à la position d'épitaxie.

La comparaison des géométries de ce modèle avec celles obtenues par DFT (avec le même nombre de couches de Ni relaxées) est excellent pour les coordonnées dans la direction $[1 \bar{1} 0]$ avec des différences de quelques centièmes d'angströms. La comparaison avec les coordonnées selon l'axe z de la surface sont un peu moins bons avec une surface moins dilatée que dans le calcul DFT d'environ 0.1 Å.

La comparaison entre le modèle de la jacobienne et les énergies DFT est présentée dans la fig. 3.14.

Les différences entre DFT et modèle élastique sont très faibles avec une différence au maximum de 3 meV par atome de Pd ce qui est quasiment dans la limite de précision de ces calculs DFT (due au bruit numérique). Le modèle J représente bien l'évolution géométrique et énergétique des structures $\Lambda \times 1$. A partir de cette validation, on peut étudier les systèmes $\Lambda \times 1$ pour de plus grandes tailles de cellule comme cela a été fait dans la fig. 3.14, mais aussi lorsque l'on a un nombre important de sous-couches à relaxer.

Extrapolation à partir du modèle mécanique

Maintenant que l'on a montré que le modèle mécanique représente bien les résultats DFT, on peut tenter de faire quelques extrapolations. On veut par exemple constater l'influence de la taille des sous-couches de Ni relaxées sur l'énergie $\Delta \frac{f(N)}{N}$.

On constate que pour 9 couches de Ni relaxées il y a une grande différence : Le minimum est déplacé vers les grandes périodes (on trouve $\Lambda=10$) et on trouve une énergie minimale de 71 meV contre $\Lambda=6$ et une énergie minimale de 56 meV dans le cas de 2 couches de Ni relaxées. On observe donc que l'augmentation du nombre de couches de Ni admises à relaxer joue un rôle important dans la relaxation de la contrainte épitaxiale de ces structures. En effet, la contrainte maximale relaxable a été estimée autour de 90 meV dans la première partie et l'effet du Ni permet de se rapprocher de cette valeur limite. La relaxation de contrainte apparaît se produire sur une profondeur de Ni très importante. Ceci a déjà été observé pour les dislocations qui peuvent induire un champ de déformation à très longue portée (jusqu'à des distances micrométriques) et qui de plus décroît lentement avec la distance à la dislocation (typiquement en $\frac{1}{r}$).

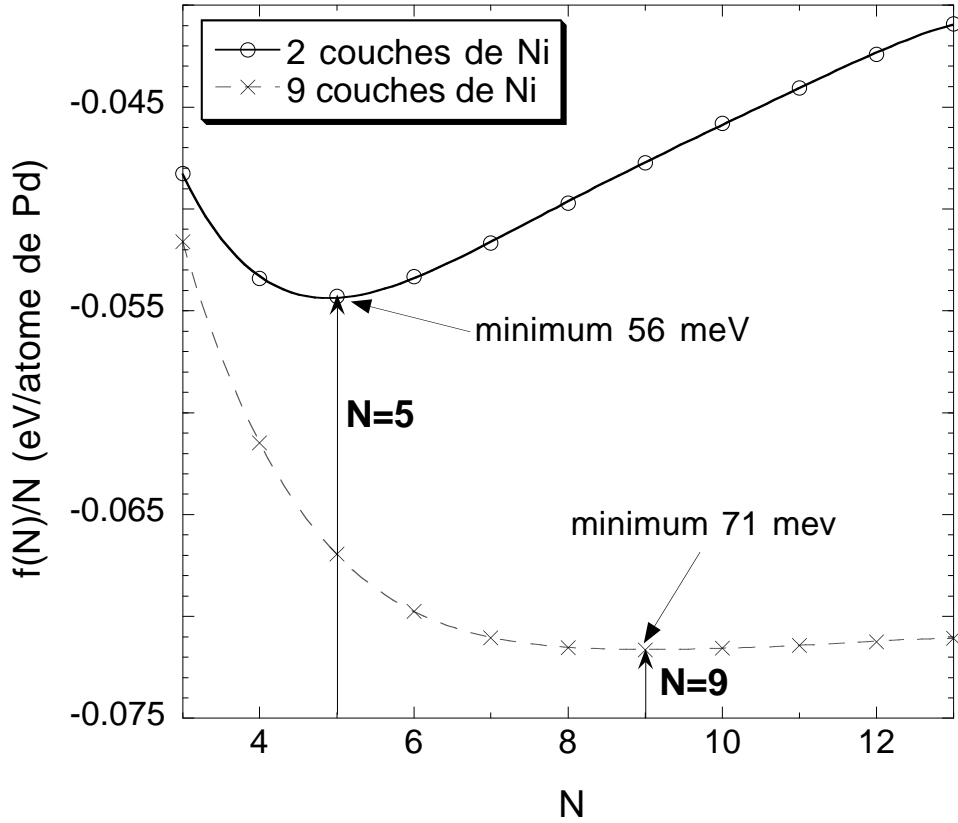


FIG. 3.15 – Comparaison de $\frac{f(N)}{N}$ pour une relaxation du substrat Ni de 2 couches et de 9 couches. On a indiqué l'emplacement des minima correspondant à chaque courbe et l'énergie associée.

Pour étudier la répartition spatiale de la relaxation de la contrainte, il est utile de tracer l'énergie locale relaxée en fonction de la position atomique. Ceci est représenté dans le cas d'une cellule 10x1 avec 14 couches de Ni relaxées dans la fig. 3.16.

La relaxation d'énergie est maximale au niveau de la surface, autour de la lacune : c'est la zone où les Pd peuvent récupérer des distances Pd-Pd qui sont les plus proches de leur distance optimale de 2.72 Å. Deux zones de Ni permettent de relaxer la contrainte de surface : une première zone (a) qui est globalement en tension sous l'amas de Pd et une deuxième zone (b) qui est globalement en compression sous la lacune. Ces déformations des Ni du substrat permettent aux Pd d'augmenter leur distance inter-atomique. Entre les zones (a) et (b), on trouve des lignes d'atomes de Ni (ligne noire sur le dessin) qui ne contribuent que peu à la relaxation de la contrainte. Il correspond à des lignes de déformation nulle du substrat Ni entre les zones de compression et de tension.

Lors de notre étude sur la mise en ordre des structures Ax1 dans la direction [0 0 1], nous avons souligné l'importance de l'interaction des lacunes à travers le champ de déformations des Ni du substrats. Ici, on retrouve que lorsque les lacunes sont en phase les champs de déformation (+ et - sur la fig. 3.16 interagissent de manière constructive. Par contre dans le cas d'une cellule où les lacunes ne sont pas alignées, les champs de déformation + et - des zones (a) et (b) du substrat Ni interagissent de manière destructive. Ceci diminue la relaxation de la contrainte de surface dans le substrat et donc est défavorable.

Enfin, la libération d'énergie décroît rapidement avec la profondeur (le log E diminue de 2.5 unités de manière quasiment linéaire pour les 10 premières couches, puis décroît très fortement après). Ce comportement est classique avec une dépendance de la libération de contrainte locale en $\frac{1}{r^i}$ (ici $i=2.5$), puis une décroissance rapide induite par la condition aux limites du maintien de la 15ième couche de Ni en épitaxie. La décroissance est plus forte que dans le cas d'une dislocation dans un métal pur et contrairement à elle, l'énergie converge avec le nombre de couches de Ni (ce que l'on retrouve avec l'exposant asymptotique de l'énergie) car cette énergie est bornée.

Nos structures Ax1 sont des structures d'équilibre (contrairement aux dislocations dans les métaux purs) qui modifient le champ d'élasticité à relativement longue portée. D'autre part, on s'attend à ce

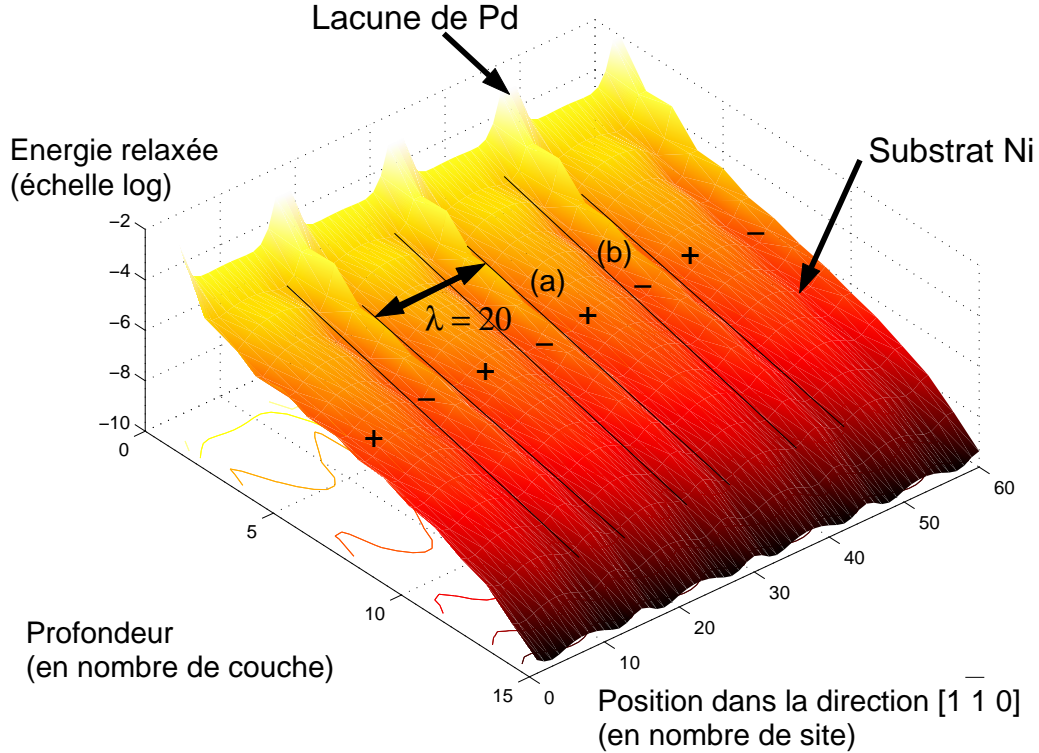


FIG. 3.16 – Relaxation locale de l'énergie selon la position spatiale dans une cellule 20×1 pour 14 couches de Ni. Les lignes noires représentent des vallées de minima de relaxation d'énergie de contrainte des Ni. Les + représentent des zones de tension des atomes de Ni et les - des zones de compression.

que ces structures interagissent avec les champs de déformation induits par des défauts de surface. Expérimentalement, en STM, des changements d'orientation des structures ont été observés près de défauts (amas de S en surface) qui peuvent induire un important champ de déformation local.

3.3.7 Quelques (petits) défauts

Le modèle J apparaît comme un modèle relativement simple qui permet de décrire de manière très précise les relaxations élastiques de nos surfaces bimétalliques, pour un coût de calcul numérique ridicule par rapport aux calculs DFT. Cependant, un certain nombre de légers défauts subsistent pour cette méthode. Le principal défaut que l'on rencontre avec la méthode J, est la description relativement mauvaise de la relaxation de la surface dans la direction z (par rapport à la direction x), où l'erreur sur la cote de nos atomes devient, par rapport à la DFT, de l'ordre de $0.1\text{-}0.05 \text{ \AA}$ pour les grands Λ .

La raison de cette mauvaise description de ce paramètre est la non prise en compte de la conservation du volume atomique qui couple les directions x et z . En effet, le couplage entre direction est un effet que l'on attend fortement anharmonique : la contraction des distance Pd-Pd dans la direction $[1 \bar{1} 0]$ induit une dilatation de la couche de Pd dans la direction z comme cela a été vu dans la monocouche épitaxiale.

Pour améliorer les résultats, il faudrait prendre en compte les effets anharmoniques d'ordre 3 correspondant aux termes cubiques dans le développement de l'énergie totale. Ensuite, on peut généraliser le modèle J à cet ordre (et à n'importe quel ordre). Le principal problème est alors d'obtenir les termes de la cubique ($27N^3$ termes), difficilement obtensibles par différence finie comme la jacobienne (car cela nécessiterait un nombre de calculs de l'ordre de N^3 et multiplierait énormément le bruit numérique).

On pourrait aussi calculer cette cubique par la théorie de réponse, à l'ordre 3 qui a priori ne coûte pas plus cher que l'ordre 2 qui est déjà développée dans de nombreux codes. Le problème est alors d'implémenter un code DFT (le code Vasp ne se prête pas facilement à une telle implémentation du fait des pseudopotentiels Van der Bilt).

Pour une méthode aussi simple les résultats restent plutôt très bons comparés aux résultats plus

coûteux obtenus par calcul quantique.

3.3.8 Conclusion et perspectives

Ainsi, on a développé une méthode de mécanique moléculaire qui est directement paramétrable par des calculs DFT et qui rend possible l'étude des relaxations élastiques de grands systèmes métalliques.

Les développements possibles de la méthode sont nombreux. Le premier et le plus simple est simplement le calcul de phonons de surface ou massiques par construction d'un système suffisamment grand (1000-10000 atomes), reconstruit à partir de jacobiennes locales J d'un "petit" modèle de référence. A partir de là, par une simple dynamique moléculaire, on a accès aux bandes de vibration du système au point Γ , ce qui pour un système assez grand est suffisant. Si on calcule les termes cubiques, on a même accès aux termes anharmoniques d'ordre 3 et à un certain nombre de propriétés macroscopiques : coefficient de dilatation thermique, vitesse du son dans le matériau etc...

Un autre développement est l'étude de la ségrégation de surface, des interactions entre impuretés, dislocations et autres défauts interagissants à longue portée par l'intermédiaire du champ de déformation. Le nombre de systèmes que l'on pourrait étudier tout en gardant une qualité de résultats de calculs proche de celle obtenus par les calculs DFT est important.

Le modèle J est en fait le lien entre les aspects élastiques macroscopiques tels qu'on les retrouve dans les programmes d'éléments finis et les aspects élastiques au niveau atomique.

3.4 Annexe I

loying, magnetism [2], with
in information storage and
recent experimental studies

* Corresponding author. Address:
la Catalyse, CNRS, École Normale
avenue A. Einstein, 69626 Villeurbanne
+33-4-72-445348; fax: +33-4-72-431104
E-mail address: sautet@catalyse.cnrs.fr

0039-6028/01/\$ - see front matter
PII: S0039-6028(00)00952-1

Ni–Ni distance in the b
performed using the pl⁵³
[12,13] with ultrasoft p
both Pd and Ni. The e
and potential are des
gradient approximation
The comparison of syste
the cell parameters imp

partial stress release by
domain structures will be

4. 1×1 stress induced st

In order to reduce the
ered surfaces where one

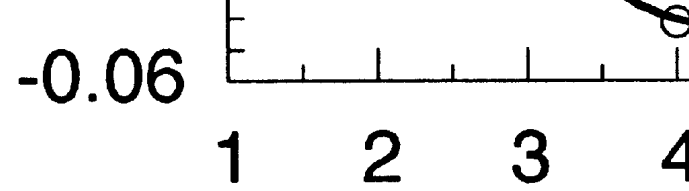


Fig. 3. Formation energy by $N/(N + 1)$ structure as a function of N . The length of the super cell is $N + 1$ is that of the heteroepitaxial layer. The energy is found for $N = 4-6$ (circles, the line being a guide to the eye).

large N , the shift is limited and the stress release $\Delta f(N)/N$ tends to zero between these two limits. The structure should be large, the vacancy creation cost should yield a moderate destabilization energy.

3.5 Annexe II

Dans cette annexe est présenté le programme principal utilisé pour le modèle J.

```
#include <stdlib.h>
#include <math.h>
#include <stdio.h>
#include <string.h>

/* Programme de réponse élastique: Modèle J */

double x[50][20][3][3],xinit[50][20][3],hess[16][2][20],pref[16][20];
double t,t2,mass,ll,res1,res2;
double ec,ept,ep[50][20],ee,eepi,vx[50][20][3],ac1[50][10][3];
double ac2[50][20][3],aa,dd,ep1,ep2,ep3,ep20,ep30;
int type[50][20],con[50][20][12][2];
int g0,g1,g2,n,nb,it1,it2,it3,m;
char s;

/* initialisation des positions d epitaxie */

void init()
{
  int i,j,l;
  for (j=0;j<=m+3;j=j+2)
    {for (i=1;i<=n;i++)
      {for (l=0;l<3;l++)
        {x[i][j][0][l] = (2*i-1)*1.24804;
         x[i][j][1][l] =1.76500;
        }
      }
    }
  for (j=1;j<=m+3;j=j+2)
    {for (i=1;i<=n;i++)
      {for (l=0;l<3;l++)
        {x[i][j][0][l] = 2.49608*i;
         x[i][j][1][l] =0;
        }
      }
    }
}

for (i=1;i<=n;i++)
  {for (l=0;l<3;l++)
    {
      x[i][0][2][l] =6.424;
      x[i][1][2][l] =4.98167;
      x[i][2][2][l] =3.7470;
    }
  }

  for (j=3;j<=m+3;j++)
    {for (i=1;i<=n;i++)
      {for (l=0;l<3;l++)
        {x[i][j][2][l] = 1.24804*(5-j);
        }
      }
    }
}
```

```

}

/* on miroire les atomes de bout */
for (j=0;j<=m+3;j++)
  for (l=0;l<3;l++)
  {
    {x[0][j][0][1]= x[n][j][0][1]-n*2.49608;
     x[0][j][1][1]= x[n][j][1][1];
     x[0][j][2][1]= x[n][j][2][1];
     x[n+1][j][0][1]= x[1][j][0][1]+n*2.49608;
     x[n+1][j][1][1]= x[1][j][1][1];
     x[n+1][j][2][1]= x[1][j][2][1];
    }
  }

for (i=1;i<=n;i++)
  {   for (j=0;j<=m-1;j++)
      {for(l=0;l < 3;l++)
        { xinit[i][j][1] =x[i][j][1][0];
        }
      }
  }

for (l=0;l<3;l++)
  {x[1][0][2][1] =6.224;
   x[2][0][2][1] =6.254;
   x[3][0][2][1] =6.354;
   x[3][0][2][1] =6.404;
  }
g0=0;g1=1;g2=2;

}

void debut()
{

printf("Combien d'atomes de base dans la cellule ?\n");
scanf("%d",&n);
printf("%d\n",n);
printf("Combien de lignes atomiques dans la cellules?\n");
scanf("%d",&m);
printf("%d\n",m);
/*printf("unite de temps en s du probleme\n");
scanf("%lE",&t);*/
t=0.5;
printf("%lE\n",t);
t2=t*t;
/*printf("masse des atomes i.e. coefficient de vibration d'essai\n");
scanf("%lE",&mass);*/
mass=100;
printf("%E\n",mass);
/*printf("coefficient visqueux de freinage \n");
scanf("%lE",&ll);
*/
ll=40;
}

```

```
/* initialise la connectivité du système */
```

```
void initconvec()
{
  int i,j,l;
```

```
/* initialise le tableau de connectivité */
```

```
for (j=0;j<=m+1;j=j+2)
{for (i=1;i<=n;i++)
  {con[i][j][0][0]= i-1;
   con[i][j][1][0]= i+1;
   for (l=0;l<=1;l++)
     con[i][j][l][1]=j;
   con[i][j][2][0]= i-1;
   con[i][j][3][0]=i;
   for (l=2;l<=3;l++)
     con[i][j][l][1]=j+1;
   con[i][j][4][0]=i;
   con[i][j][4][1]=j+2;

  }
}
```

```
for (j=1;j<=m+1;j=j+2)
{for (i=1;i<=n;i++)
  {con[i][j][0][0]= i-1;
   con[i][j][1][0]= i+1;
   for (l=0;l<=1;l++)
     con[i][j][l][1]=j;
   con[i][j][2][0]= i;
   con[i][j][3][0]=i+1;
   for (l=2;l<=3;l++)
     con[i][j][l][1]=j+1;
   con[i][j][4][0]=i;
   con[i][j][4][1]=j+2;
  }
}
```

```
for (j=1;j<=m+1;j=j+2)
{for (i=1;i<=n;i++)
  {con[i][j][5][0]= i;
   con[i][j][6][0]=i+1;

   for(l=5;l<=6;l++)
     con[i][j][l][1]=j-1;
  }
}
```

```
for (j=2;j<=m+1;j=j+2)
{for (i=1;i<=n;i++)
  {con[i][j][5][0]= i-1;
   con[i][j][6][0]=i;
   for(l=5;l<=6;l++)
     con[i][j][l][1]=j-1;
```



```

    }
}

for (j=2;j<=m+1;j++)
{for (i=1;i<=n;i++)
    {con[i][j][7][0]= i;
    con[i][j][7][1]=j-2;
    }
}

/* type d'atome i.e. type de H relative */

for (i=1;i<=n;i++)
    type[i][0]=3;

for (i=1;i<=n;i++)
    type[i][1]=6;

for (i=1;i<=n;i++)
    type[i][2]=8;
for (i=1;i<=n;i++)
    for (j=3;j<=m+1;j++)
        type[i][j]=9;
}

/* initialisation de l'hessienne force appliquée */

void inithess()
{
FILE *ff;
int aa,i,j;
char ee[20];
char dd[20];

/* l hessienne est definie ainsi:
    hess[coefficient x,z de la matrice]
        [composante x ou z de la force subie][type atome] */

for (i=0;i<10;i++)
{
    sprintf(ee,"%s","HESS/HESS.");
    sprintf(dd,"%d",i);
    strcat(ee,dd);
    printf("%s\n",ee);
    if ((ff=fopen(ee,"r")) == NULL)
        printf("erreur de lecture de fichier\n");
    else
    {for (j=0;j<=1;j++)
        for (aa=0;aa<16;aa++)
            {fscanf(ff,"%s\n",dd);
            hess[aa][j][i]=strtod(dd,NULL);
            }
        fclose(ff);
    }
}

```

```

    }
}

/* initialisation des positions de reference de l hessienne */

void initpref()
{
FILE *ff;
int aa,i;
char ee[20];
char dd[20];

for (i=0;i<10;i++)
{
    sprintf(ee,"%s","PREF/PREF.");
    sprintf(dd,"%d",i);
    strcat(ee,dd);
    printf("%s\n",ee);
    if ((ff=fopen(ee,"r")) == NULL)
        printf("erreur de lecture de fichier\n");
    else
        {for (aa=0;aa<16;aa++)
            {fscanf(ff,"%s\n",dd);
                pref[aa][i]=strtod(dd,NULL);
            }
            fclose(ff);
        }
}
}

void calc()
{
    double u,v,w,d1;
    double acc[50][20][3],kp;
    int i,j,l,max,p0,p1,p2;

for (i=1;i<=n;i++)
    for (j=0;j<=m+1;j++)
        for(l=0;l<=3;l++)
            acc[i][j][l]=0;

/* ***** calcul le champ d accélération ***** */

max=8;

for (i=1;i<=n;i++)
    {for (j=0;j<=m-1;j++)
        {p2=type[i][j];
            for(l=0;l < max;l++)
                {p0=con[i][j][l][0];
                    p1=con[i][j][l][1];
                    acc[i][j][0]=acc[i][j][0]

```

```

+ hess[2*1][0][p2]*(x[p0][p1][0][g0]-x[i][j][0][g0]-pref[2*1][p2])
+ hess[2*1+1][0][p2]*(x[p0][p1][2][g0]-x[i][j][2][g0]-pref[2*1+1][p2]);

acc[i][j][2]=acc[i][j][2]
+ hess[2*1][1][p2]*(x[p0][p1][0][g0]-x[i][j][0][g0]-pref[2*1][p2])
+ hess[2*1+1][1][p2]*(x[p0][p1][2][g0]-x[i][j][2][g0]-pref[2*1+1][p2]);

/* on oublie l acceleration selon y par symetrie de cellule */

/* NB: il y a un truc pas beau sur le coef de hess et c est ici
qu il faut faire attention en cas de passage a un systeme 3D */

}
}
}
/*
j=0;
for(i=3;i<=n-2;i=i+n-5)
{
    p2=type[i][j];
    for(l=0;l < max;l++)
        {p0=con[i][j][1][0];
         p1=con[i][j][1][1];

acc[i][j][0]=acc[i][j][0]
+ hess[2*1][0][p2]*(x[p0][p1][0][g0]-x[i][j][0][g0]-pref[2*1][p2])
+ hess[2*1+1][0][p2]*(x[p0][p1][2][g0]-x[i][j][2][g0]-pref[2*1+1][p2]);

acc[i][j][2]=acc[i][j][2]
+ hess[2*1][1][p2]*(x[p0][p1][0][g0]-x[i][j][0][g0]-pref[2*1][p2])
+ hess[2*1+1][1][p2]*(x[p0][p1][2][g0]-x[i][j][2][g0]-pref[2*1+1][p2]);

printf("%d%d%d %E %E %E %E ",i,j,l,x[p0][p1][0][g0]-x[i][j][0][g0],
x[p0][p1][0][g0]-x[i][j][0][g0]-pref[2*1][p2],
hess[2*1][1][p2],
x[p0][p1][2][g0]-x[i][j][2][g0]-pref[2*1+1][p2]);
printf("%E %E\n",hess[2*1+1][1][p2],
hess[2*1][1][p2]*(x[p0][p1][0][g0]-x[i][j][0][g0]-pref[2*1][p2])
+ hess[2*1+1][1][p2]*(x[p0][p1][2][g0]-x[i][j][2][g0]-pref[2*1+1][p2]));

}

}

*/

/* calcul des vitesses */

for (i=1;i<=n;i++)
{
    for (j=0;j<=m-1;j++)
        {vx[i][j][0]=(3*x[i][j][0][g0]+x[i][j][0][g2]-4*x[i][j][0][g1])/(2*t);
         vx[i][j][2]=(3*x[i][j][2][g0]+x[i][j][2][g2]-4*x[i][j][2][g1])/(2*t);
        }
}

```

```

/* ***** calcul les nouvelles positions des corps ***** */

    for (i=1;i<=n;i++)
    {   for (j=0;j<=m-1;j++)
        {
            /* introduction de la masse et des frottements */
            ac2[i][j][0]=acc[i][j][0];
            ac2[i][j][2]=acc[i][j][2];

            acc[i][j][0]=(acc[i][j][0]-11*vx[i][j][0])/mass;
            acc[i][j][2]=(acc[i][j][2]-11*vx[i][j][2])/mass;
            x[i][j][0][g2]=2*x[i][j][0][g0]+t2*acc[i][j][0]-x[i][j][0][g1];
            x[i][j][2][g2]=2*x[i][j][2][g0]+t2*acc[i][j][2]-x[i][j][2][g1];
        }
    }
/*
printf("%.6E",x[1][1][2][g2]);
    printf(" ");

printf("%.6E",x[2][1][2][g2]);
    printf(" ");    */

/* on miroire les atomes de bout */

    for (j=0;j<=m-1;j++)
    {x[0][j][0][g2]= x[n][j][0][g2]-n*2.49608;
      x[0][j][2][g2]= x[n][j][2][g2];
      x[n+1][j][0][g2]= x[1][j][0][g2]+n*2.49608;
      x[n+1][j][2][g2]= x[1][j][2][g2];
    }
    g0=(g0+2) % 3;
    g1=(g1+2) % 3;
    g2=(g2+2) % 3;

}

void initpot()

{
    double u,v,w,d1;
    int i,j,l,max,p0,p1,p2;

    for (i=1;i<=n;i++)
        for (j=0;j<=m+1;j++)
            for (l=0;l<=3;l++)
                ac1[i][j][l]=0;

/* ***** calcul le champ d accélération ***** */

max=8;

```

```

for (i=1;i<=n;i++)
  {for (j=0;j<=m-1;j++)
    {p2=type[i][j];
     for(l=0;l < max;l++)
       {p0=con[i][j][l][0];
        p1=con[i][j][l][1];

        ac1[i][j][0]=ac1[i][j][0]
          +hess[2*l][0][p2]*(x[p0][p1][0][g0]-x[i][j][0][g0]-pref[2*l][p2])
          +hess[2*l+1][0][p2]*(x[p0][p1][2][g0]-x[i][j][2][g0]-pref[2*l+1][p2]);

        ac1[i][j][2]=ac1[i][j][2]
          +hess[2*l][1][p2]*(x[p0][p1][0][g0]-x[i][j][0][g0]-pref[2*l][p2])
          +hess[2*l+1][1][p2]*(x[p0][p1][2][g0]-x[i][j][2][g0]-pref[2*l+1][p2]);

        /* on oublie l acceleration selon y par symetrie de cellule */

        /* NB: il y a un truc pas beau sur le coef de hess et
c est ici qu il faut faire attention en cas de passage a un systeme 3D */

        }
      }
    }
  }

void ecin()
{int i,j;

ec=0;
for (i=1;i<=n;i++)
  { for (j=0;j<=m-1;j++)
    {ec=ec+vx[i][j][0]*vx[i][j][0]+vx[i][j][2]*vx[i][j][2];
    }
  }
}

void epot1()
{
int i,j,l;

eepi=0;

for (i=1;i<=n;i++)
  { for (j=0;j<=m-1;j++)
    {for(l=0;l < 3;l++)
      {eepi = eepi+ (x[i][j][l][g0]-xinit[i][j][l])*ac1[i][j][l];
      }

    }
  }
}

```

```
eept=-eept/2;
```

```
}
```

```
void epot2()
{ int i,j,l;
for (i=1;i<=n;i++)
{   for (j=0;j<=m-1;j++)
    {for(l=0;l < 3;l++)
      {ept=ept-vx[i][j][l]*ac2[i][j][l]*t;
      ep[i][j]=ep[i][j]-vx[i][j][l]*ac2[i][j][l]*t;

    }

  }
}

}
```

```
void viscont()
```

```
{
FILE *ff;
int aa,i,j;
char ee[20];
char dd[20];

if ((ff=fopen("stress.dat","w")) == NULL)
  printf("erreur de lecture de fichier\n");
else
  {for (j=0;j<=m-1;j++)
    {for (i=1;i<=n;i++)
      {fprintf(ff,"% .6E",log(-ep[i][j]));
      fprintf(ff," ");
      }
      fprintf(ff,"\n");
    }
    fclose(ff);
  }
}
```

```
main()
```

```
{
ept=0;
for (it3=0;it3<=n+1;it3++)
  for (it2=0;it2<=m-1;it2++)
    ep[it3][it2]=0;

printf("PROGRAMME d'optimisation energetique");
printf("                                by j.s.f. corporation @1999\n");
printf("      Toute utilisation ou reproduction soumise a demande ....copyright \n\n");
```

```

printf("voulez vous initialiser a la monocouche les donnees? o/n\n");
scanf("%s",&s);
if (s=='o')
    {debut();
     init();
     initconneec();
     inithess();
     initpref();
    }
else
    {debut();
     /*      inipos();
a changer */    }

printf("Nombre d'iterations?\n");
scanf("%d",&nb);
printf("%.9E\n",mass);
printf("%.9E\n",ll);
initpot();

for (it1=0;it1 < nb;it1++)
    {printf("%d\n",it1);

        printf("%.6E",ec);
        printf(" ");
        printf("%.6E",ept);
        printf(" ");
        printf("%.6E",ept+ec);
        printf("\n");
    printf("\n");

        calc();
        ecin();
        epot2();
    }

epot1();

for (it2=0;it2 <= 2;it2++)
    {for (it3=0;it3 <= n+1;it3++)
        {printf("%d%d",it3,it2);
         printf(" ");
         printf("%.6E",x[it3][it2][0][g0]);
         printf(" ");
         printf("%.6E",x[it3][it2][1][g0]);
         printf(" ");
         printf("%.6E",x[it3][it2][2][g0]);
         printf(" ");
         printf("%.6E",ac2[it3][it2][0]);
         printf(" ");
         printf("%.6E",ac2[it3][it2][2]);
         printf("\n");
        }
    }

printf("Variation du potentiel\n ");
printf("%.6E\n",ept);
printf("%.6E\n\n",eepi);

```

```
/*  
for (it2=0;it2<=m-1;it2++)  
  for(it3=0;it3<=n+1;it3++)  
    printf("%d%d %.6E\n",it3,it2,ep[it3][it2]);  
*/  
viscont();  
  
}
```


Chapitre 4

Diagramme de phase des Dépôts de Pd sur Ni(110)

Les dépôts sur les surfaces métalliques présentent une diversité de phases et de reconstructions[7, 11, 5, 63] qui peuvent dépendre de nombreux paramètres (température, taux de couverture, etc.). Aussi, en nous intéressant aux surfaces Pd/Ni(110), nous allons tenter de comprendre la dépendance qui existe pour ces surfaces entre le taux de couverture et les différentes phases observées.

4.1 Les familles de surfaces

Comme nous l'avons vu dans l'introduction, les expériences sur les dépôts Pd/Ni(100) présentent des reconstructions de surface dont la taille dépend du taux de couverture en Pd de la surface (voir 1.1).

Le premier point à étudier dans les dépôts est le type de croissance observé. Ils existe trois principaux types de croissance : croissance couche par couche (Franck-Van der Merwe), croissance d'une monocouche suivi par des îlots tridimensionnels (Stranski-Krastanov) et une croissance purement en îlots tridimensionnels (Volmer-Weber).

Dans le cas de la monocouche épitaxiale, que nous allons utiliser comme référence énergétique dans cette étude, l'énergie d'adsorption d'un Pd est 220 meV plus basse que l'énergie d'un atome de Pd dans le métal massif. Donc, le Pd tend à mouiller la surface de Ni(110) plutôt que de former des îlots de Pd quasi-massique. On attend un début de croissance de type Volmer-Weber (ou Stranski-Krastanov qui débute de la même manière).

Nous avons vu précédemment que cette monocouche épitaxiale est sous forte contrainte compressive et emmagasine une énergie de près de 90 meV. Or, pour relaxer cette contrainte deux moyens sont possibles : soit créer périodiquement des lacunes afin de permettre aux atomes de Pd d'allonger leurs distances Pd-Pd de manière à relaxer la contrainte, soit créer un alliage de surface.

4.1.1 Alliages de surface

Le Pd et le Ni se mélangent en toutes proportions pour former un alliage massif. L'enthalpie de formation de cette alliage est quasiment nulle quelque soit la composition : l'alliage massif Pd-Ni est quasiment un alliage métallique idéal. Aussi, il serait presque étonnant que l'on n'observe pas de phase alliage de surface pour les dépôts Pd/Ni(110) au moins dans la limite des bas recouvrements.

Structure et stabilité

Nous avons étudié les alliages de surface Pd-Ni pour des compositions de surface comprises entre 0.1 et 1 monocouche. Ces calculs nous permettent de déterminer l'énergie de formation d'une surface d'alliage avec une composition variant de solution diluée en Pd jusqu'à la monocouche épitaxiale (voir la fig. 4.1). En raison de l'utilisation d'un code DFT périodique, nous ne sommes en mesure de calculer que des structures ordonnées périodiques (comme celle représentée dans la fig. 4.1 où l'on a représenté la cellule 2x1 d'alliage Pd/Ni(110)). Cependant, en utilisant de grandes cellules avec peu de symétrie, on peut se rapprocher du cas des alliages désordonnés. A fin de pouvoir comparer nos

surfaces d'alliage à différentes compositions nous utilisons comme référence l'énergie d'adsorption d'un Pd dans une structure Pd/Ni(110) épitaxique pour le Pd et l'énergie d'adsorption sur un Ni pour une surface de Ni(110). Nous considérons l'équilibre :

$$N \cdot \frac{1.Pd}{1.Ni} + N' \cdot \frac{1.Ni}{1.Ni} \rightleftharpoons \frac{(N.Pd, N'.Ni)}{(N+N').Ni} \quad \Delta f(N, N+N') \quad (4.1)$$

où $\frac{1.Pd}{1.Ni}$ est une surface Pd/Ni(110) épitaxique avec 1 atome de Pd dans la maille élémentaire, $\frac{1.Ni}{1.Ni}$ est une surface Ni(110) parfaite avec un site de surface par maille élémentaire, $\frac{(N.Pd, N'.Ni)}{(N+N').Ni}$ est une cellule d'alliage avec N Pd, N' Ni en surface, et N+N' sites de Ni par maille élémentaire.

$\Delta f(N, N+N')$ est l'énergie associée à cette transformation. Elle est directement comparable à la variation d'énergie $\Delta f(N)$ étudiée dans le chapitre précédent et on montre de même que c'est $\frac{\Delta f}{N}$ qui est la grandeur permettant les comparaisons.

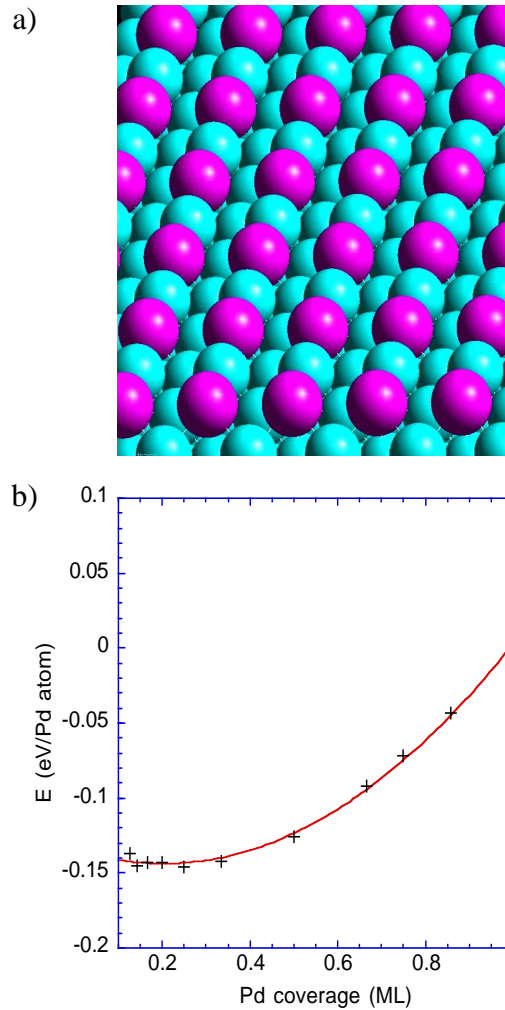


FIG. 4.1 – Surface d'alliage Pd-Ni sur une surface de Ni(110). (a) Vue de la surface pour une structure ordonnée correspondant à un taux de couverture de 0.5 M.C.. Les atomes de Pd sont représentés par des boules sombres, les Ni par des boules claires légèrement plus petites. (b) Énergie de formation d'un alliage Pd-Ni (en eV/atome de Pd) en fonction du taux de couverture en Pd. La structure limite pour un taux de couverture 1 est la monocouche épitaxique.

La figure 4.1 b) décrit la variation de l'énergie par atome de Pd $\frac{\Delta f}{N}$ en fonction du taux de couverture en Pd associée l'équilibre 4.1.

Pour les faibles taux de couverture (0.1-0.3 monocouches), l'énergie associée à l'alliage est quasiment constante à -145 meV par atome de Pd par rapport à nos surfaces de référence. Pour des taux de

couverture plus importants l'énergie par Pd croît rapidement, mais reste toujours inférieure à l'énergie de la monocouche épitaxiale.

Il est alors nécessaire d'étudier l'influence de l'ordre dans ces alliages Pd-Ni. Le premier point important est directement donné par la fig. 4.1 b) qui nous indique que l'énergie devient constante pour les taux de couverture inférieurs à 0.3 M.C., ce qui correspond à une distance moyenne Pd-Pd supérieure à 3 sites de surface (7.5 Å). Il n'y donc apparemment pas d'interaction forte à longue portée entre atome de Pd. Donc, nous allons nous concentrer sur des interactions à courte portée en étudiant la variation de l'énergie avec la distance entre deux Pd. Pour cela, nous avons calculé l'énergie d'une cellule de taille donnée (la 8x1 par exemple) contenant deux atomes de Pd pour différentes positions relatives de ces atomes de Pd (cf. fig. 4.2).

Par exemple lors du passage d'une configuration où les deux Pd sont voisins (distance de 1 site) à une configuration où 3 Ni séparent ces 2 Pd (distants de 4 sites i.e. de 10 Å), l'énergie est stabilisée par 37 meV seulement. De plus, on voit que pour des distances supérieures à 7.5 Å la variation d'énergie est quasi nulle, donc les interactions à longue distance doivent être très faibles entre Pd. Donc pour un taux de couverture donné, l'énergie de différentes configurations d'un alliage de surface Pd-Ni ne change que de quelques dizaines de meV.

De plus, à la température de 600 K qui correspond à la température de recuit de ces surfaces, l'entropie de mélange pour des concentrations de cet ordre donne des énergies typiques de stabilisation des phases désordonnées de 70 meV. L'énergie libre associée à ces surfaces pour des taux de couverture de 0.25 M.C. est minimisée par un système désordonné malgré la perte enthalpique liée à l'accès à des configurations moins stables. Ainsi, nous nous attendons à observer des phases alliages désordonnées (au moins pour les faibles taux de couverture).

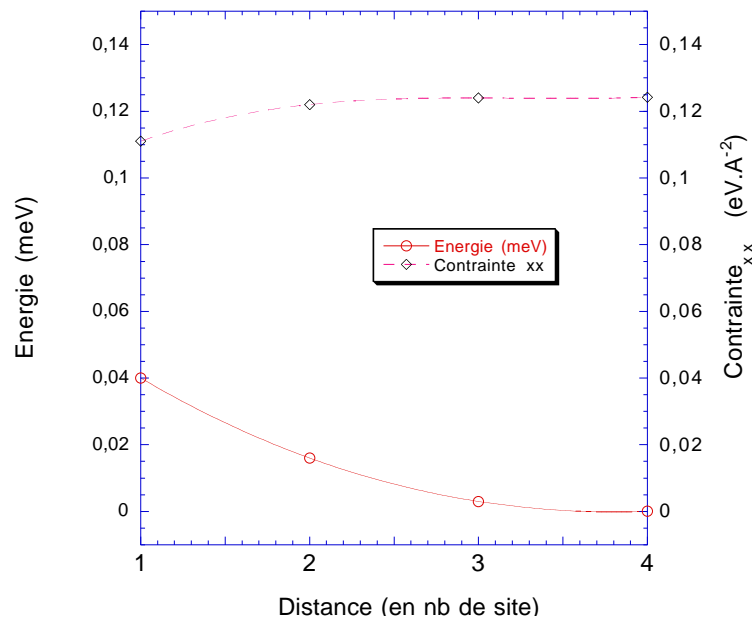


FIG. 4.2 – Les cercles montrent l'évolution de l'énergie d'une cellule 8x1, d'alliage Pd-Ni (6 Ni, 2Pd) en fonction de la distance relative des Pd dans la cellule (exprimée en site). On a utilisé l'énergie de la cellule la plus stable comme référence. Les croix indiquent l'évolution de la contrainte de surface.

Le cas des grandes dilutions en Pd indique que la formation d'alliage qui tend à créer des liaisons Pd-Ni semble très favorisée. Ceci s'oppose avec l'observation ci-dessus qui semble montrer que l'énergie est faiblement dépendante de la position des Pd et donc du nombre de liaisons Pd-Ni. Aussi, un phénomène s'oppose au gain d'énergie obtenu lors de la création d'une liaison Pd-Ni qui expliquerait la faible dépendance de l'énergie avec la position relative des Pd. Un bon candidat est la contrainte induite par la différence de taille entre les atomes de Ni et Pd. L'évolution de la contrainte de surface avec la position des Pd (4.2) est un élément qui va dans ce sens. En effet, la contrainte varie à l'opposé de l'énergie. Les structures où les Pd sont isolés sont plus contraintes que les structures où les Pd sont voisins et celles où 2 Pd sont voisins, relâchent plus de contrainte que celles où les Pd sont séparés.

Les différentes configurations d'une cellule 4x1 contenant deux Pd sont aussi un bon moyen de détecter cette contrainte. Deux types de séquences sont possibles : Pd-Ni-Pd-Ni qui est la séquence

mélangée et Pd-Pd-Ni-Ni qui est la séquence appariée. La différence d'énergie entre ces deux configurations est très faible avec 25 meV comme dans le cas de la 8x1 et de même la contrainte moyenne de la surface est plus importante dans le cas mélangé ($\sigma_{xx} = 0.062 \text{ eV.Å}^{-2}$) que dans le cas apparié ($\sigma_{xx} = 0.048 \text{ eV.Å}^{-2}$).

Dans la séquence mélangée du fait de la symétrie, les atomes de surface sont contraints à rester en site épitaxique : il n'y pas de relaxation de contrainte par déformation de la surface possible. Cependant, il y a 4 liaisons Pd-Ni par cellule élémentaire. Par contre, la séquence appariée ne possède que 2 liaisons Pd-Ni, mais les atomes de cette surface peuvent relaxer latéralement hors des sites épitaxiques : la distance Pd-Pd s'allonge à 2.66 Å et la distance Ni-Ni diminue jusqu'à 2.36 Å.

Pour avoir une idée de l'importance de l'énergie associée à la relaxation de la contrainte, nous avons calculé une surface appariée, mais dont tous les atomes de surface sont maintenus en site épitaxique. En première approximation cela permet d'estimer l'enthalpie de création d'une liaison Pd-Ni (à partir d'une demi-liaison Pd-Pd et d'une demi-liaison Ni-Ni), à géométrie fixée. On trouve $E_{Pd-Ni} = 70 \text{ meV}$. L'énergie associée à la libération de contrainte vers la structure appariée relaxée est ainsi estimée à 60 meV par atome de Pd.

La faible enthalpie de configuration entre ces deux types de surface est directement liée à la compensation entre l'énergie de formation d'une liaison Pd-Ni (qui favorise le mélange) et la relaxation de la contrainte de surface qui favorise la création d'amas de Pd avec de plus importantes distances Pd-Pd et parmi des amas de Ni de plus courte distance Ni-Ni (ce qui est favorable car la surface de Ni(110) est en contrainte tensile : voir 4.3).

Si l'alliage de surface est stable pour les faibles compositions en Pd, il l'est beaucoup moins lorsque l'on se rapproche de la monocouche épitaxique. Dans le cas dilué, la stabilité particulière de l'alliage peut être associée d'une part à la création de deux liaisons Pd-Ni par Pd qui apparaissent favorisées énergétiquement et d'autre part la contrainte compressive des Pd peut se relaxer très facilement dans de nombreux Ni contraints tensilement. Ces deux effets tendent à déstabiliser l'alliage pour les hauts taux de couvertures (supérieures à 0.5 M.C.). D'une part le nombre moyen de liaisons Pd-Ni décroît avec l'augmentation du taux de couverture, d'autre part la relaxation de la contrainte compressive des Pd est réduite. Ceci est directement illustré par la table 4.3 qui présente à la fois la contrainte de surface et la distance Pd-Pd pour un dimère de Pd à un taux de couverture donné. On s'aperçoit que la contrainte de ces surfaces passe continûment d'une contrainte en tension pour la surface de Ni(110) à une contrainte en compression pour la surface Pd/Ni(110) épitaxique.

Composition de l'alliage	Distance Pd-Pd (Å)	Contrainte de surface σ_{xx} (eV.Å ⁻²)
0.00	-	0.186
0.25	2.68	0.111
0.50	2.66	0.046
0.66	2.62	-0.018
0.75	2.58	-0.062
0.86	2.54	-0.129
1.00	2.50	-0.256

FIG. 4.3 – Évolution de la distance Pd-Pd et de la contrainte de surface en fonction de la composition de l'alliage de surface

La déformation de la distance Pd-Pd dans le dimère passe de 2.68 Å structure peu contrainte pour 0.25 M.C. à 2.50 Å pour la structure épitaxique. La contrainte et l'énergie de ces surfaces est donc fortement augmentée particulièrement après 0.5 M.C. où on observe une diminution importante de la distance Pd-Pd.

Propriétés électroniques

Pour apporter un début de caractérisation des surfaces d'alliage Pd-Ni, nous avons étudié la DOS (densité d'états) projetée sur les atomes de Pd de nos surfaces. La figure 4.4 montre la structure de cette DOS projetée pour un alliage 0.5 M.C. comparée à la structure d'une surface de Pd(110). On observe une modification importante de la répartition en énergie des électrons d qui sont la principale contribution à la DOS qui tendent à diminuer leur énergie moyenne. De plus la densité d'états près du niveau de Fermi diminue par rapport au Pd(110).

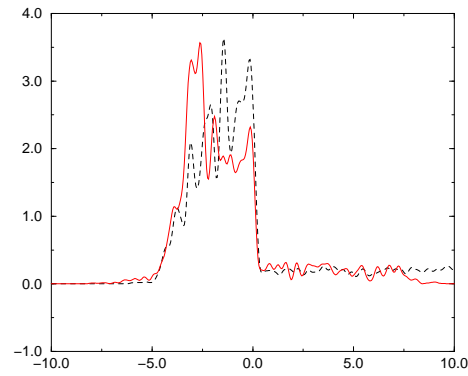


FIG. 4.4 – DOS projetée sur un Pd pour un alliage Pd-Ni 0.5 M.C.(trait plein) par rapport à une surface Pd(110) (en pointillé). L'abscisse est en eV.

L'évolution de ces propriétés en fonction du taux de couverture sera abordée à la fin de ce chapitre.

De plus on a calculé la densité électronique d'une surface d'alliage à 0.5 M.C. au niveau de Fermi et tracé l'isodensité correspondante pour 10^{-5} C.Å^{-3} (correspondant à une iso-surface distante de 4 Å de la position des atomes de surface). Ceci peut être assimilé dans l'approximation de Tersoff-Haman à une simulation d'image STM de notre surface (voir fig.4.5). Sur cette image, les bosses correspondent au Pd. Le signal des Ni est noyé dans l'alliage à cette concentration. Donc, pour des fortes concentrations, on ne s'attend qu'à imager les Pd (les Ni étant masqués par le signal des Pd) et aux faibles les Pd doivent apparaître comme des bosses sur la surface de Ni.

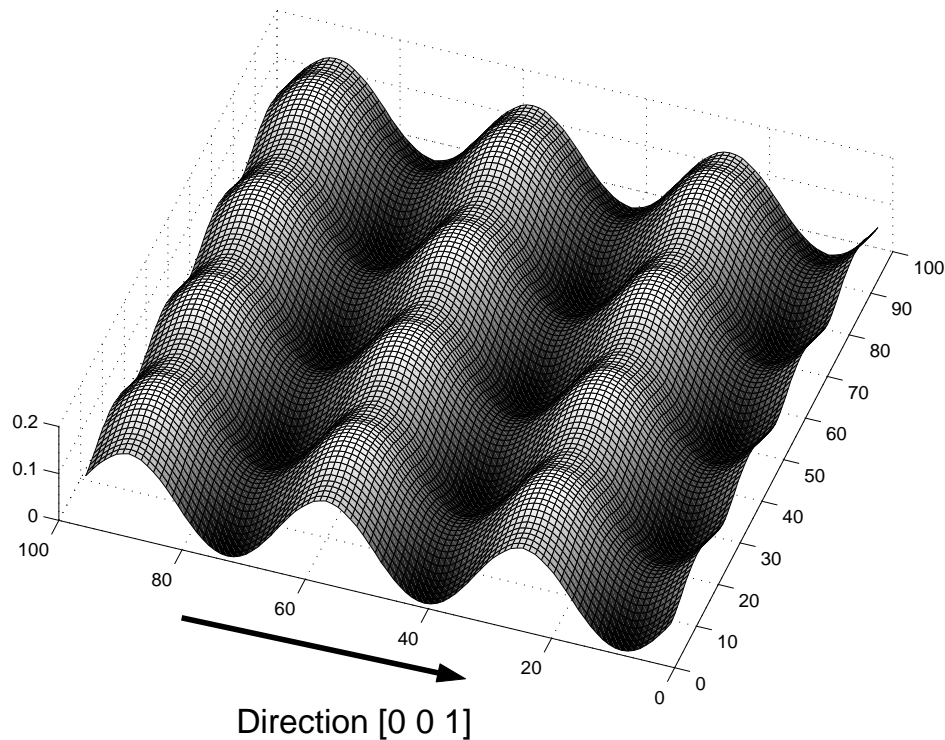


FIG. 4.5 – Courbe d'isodensité électronique projetée au niveau de Fermi pour un alliage Pd-Ni 0.5 M.C.

Cette image est aussi la visualisation spatiale des zones de surface donneurs d'électrons au niveau de Fermi.

4.1.2 Structures à défauts

Nous avons déjà étudié dans le chapitre précédent les structures présentant une lacune périodique. Pour la suite nous les appellerons structures $N/(N+1)$ (i.e. nombre de Pd sur le nombre de sites épitaxiaux). Nous avons vu que le rôle de cette lacune était de permettre la relaxation de la contrainte épitaxiale du Pd/Ni(110). Mais, nous avons aussi vu qu'il existait un taux de couverture limite au dessus duquel la structure la plus stable ne peut plus être formée par manque de sites de Ni libres nécessaires pour créer les lacunes. Aussi, il doit exister des structures près de la monocouche qui permettent à la fois la relaxation de la contrainte tout en permettant d'approcher la monocouche.

Structure

La manière la plus simple d'atteindre la monocouche tout en permettant un maximum de relaxation de la contrainte est d'utiliser les structures $N/(N+1)$ et de rajouter un Pd en deuxième couche, au dessus de la lacune (c.f. fig. 4.6 a.). Cette atome est le point de départ d'une seconde couche de Pd sur les structures à défauts. Ce type de structure est appelé $(N)(d)/(N)$ où N est à la fois le nombre d'atomes de Pd et le nombre de site de surface du substrat Ni(110) par cellule élémentaire. (d) indique la présence d'un défaut de type lacune.

Courbe de stabilité et étude de la stabilité

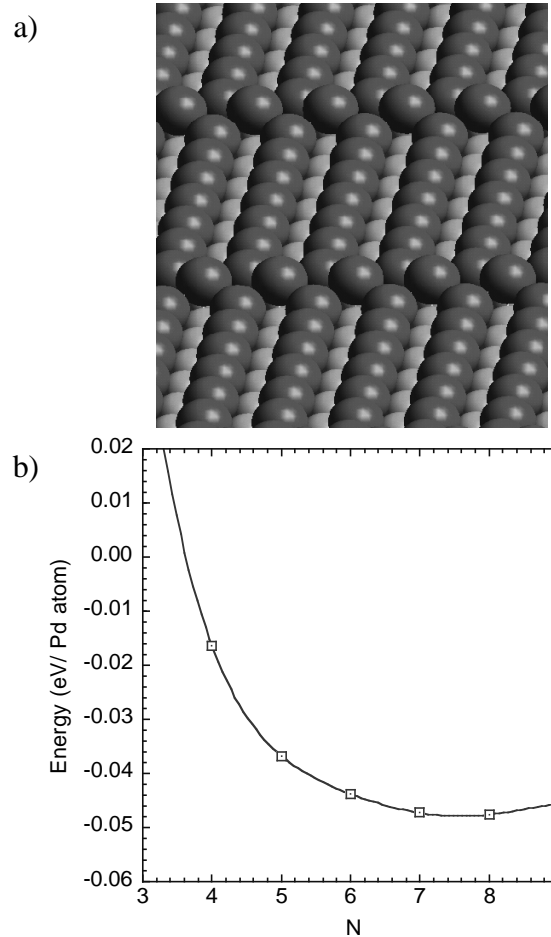


FIG. 4.6 – La structure d'une surface $8(d)/8$ est présentée au a). L'énergie de formation d'une structure $N(d)/N$ par atome de Pd est donnée par la figure b). L'énergie de référence est la monocouche épitaxiale.

Pour cette famille de structures $N(d)/N$, la courbe d'énergie en fonction du nombre N de Pd est

représentée sur la fig. 4.6 b). Cette courbe d'énergie est semblable à celle des structures $N/(N+1)$ (3.4). La principale différence est un déplacement du minimum de la courbe autour de $N=8$, avec un minimum d'énergie de -48 meV par atome de Pd. La contrainte de surface dans la direction $[1 \bar{1} 0]$ est faible pour la structure d'énergie minimale $N=8$, avec $\sigma_{xx} = 0.033 \text{ eV.}\text{\AA}^{-2}$, et $\sigma_{yy} = 0.122 \text{ eV.}\text{\AA}^{-2}$ dans la direction $[0 0 1]$ est quasiment identique à celle trouvée pour la monocouche hétéroépitaxiale. Aussi, les structures $N(d)/N$ apparaissent à peine moins stables que les structures $N/(N+1)$, malgré la présence de cet atome au sommet de la lacune. Quel est alors la contribution énergétique de cet atome ? L'énergie d'adsorption d'un atome de Pd(gaz) sur une structure $N/(N+1)$ pour donner une structure $(N+1)(d)/(N+1)$ est présentée dans la figure 4.7.

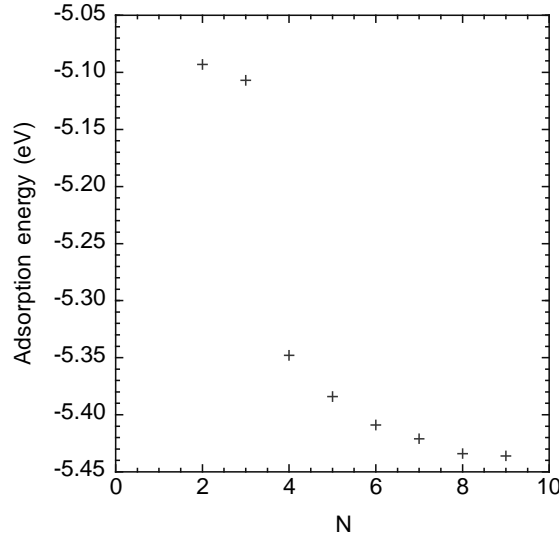


FIG. 4.7 – Énergie d'adsorption d'un atome de Pd(gaz) sur une structure $N/(N+1)$ pour donner une structure $(N+1)(d)/(N+1)$

L'énergie d'adsorption de cet atome de Pd augmente continûment en valeur absolue avec la taille de la cellule. Ce comportement peut s'expliquer par un effet de taille de la lacune, qui en diminuant avec la taille de cellule permet un site d'adsorption plus adapté. La discontinuité observée entre $N=3$ et $N=4$ est liée à une création de liaisons Pd : avec des distances Pd-Pd qui passent de 2.95 Å pour $N=3$ les liaisons Pd-Pd sont très faibles, par contre à 2.88 Å pour $N=4$ les distances entre l'atome adsorbé et le substrat sont plus en accord avec des distances Pd-Pd. Ceci peut influencer sur la contrainte de nos surfaces : pour $N=3$, on trouve $\sigma_{xx} = 0.215 \text{ eV.}\text{\AA}^{-2}$, et $\sigma_{yy} = 0.231 \text{ eV.}\text{\AA}^{-2}$, ce qui indique une surface en forte contrainte tensile dans les deux directions de la surface ; pour $N=4$, $\sigma_{xx} = 0.173 \text{ eV.}\text{\AA}^{-2}$, et $\sigma_{yy} = 0.175 \text{ eV.}\text{\AA}^{-2}$ montrent une importante diminution de cette contrainte tensile pour le passage de $N=3$ à $N=4$. Particulièrement dans la direction $[0 0 1]$, on observe une forte diminution qui se rapproche très rapidement de la contrainte de la $9(d)/9$ qui peut être assimilée à la contrainte d'équilibre.

La création de liaison induit des discontinuités de l'énergie comme observé dans cette figure et l'approche de l'optimum géométrique d'adsorption du Pd de dessus de lacune diminue la contrainte compressive due à de trop longues liaisons Pd-Pd. Ensuite, les distance Pd-Pd avec l'atome adsorbé diminuent continûment ($d_{Pd-Pd} = 2.785 \text{ Å}$ pour $N=9$). Ces distances correspondent à des distances de Pd de surface. Donc, la contrainte tensile subie par l'atome de Pd au dessus de la lacune diminue avec N . Le bilan entre la contrainte compressive de la partie amas de Pd et la contrainte tensile de l'atome de dessus de lacune induit le décalage observé vers les plus grands N . Ceci permet de maximiser l'énergie d'adsorption de l'atome de dessus de lacune en diminuant la taille de la lacune de manière à optimiser les distances Pd-Pd entre l'atome de Pd et ceux de l'amas tout en relaxant la contrainte compressive des Pd de l'amas.

La mise en ordre des structures $N(d)/N$ dans la direction $[0 0 1]$ peut être d'une part expliquée par les mêmes raisons que pour les structures $N/(N+1)$ qui sont parentes, en faisant intervenir l'interaction des rangées à travers le substrat Ni. D'autre part, lorsque les lacunes sont décalées, il est impossible de créer un site d'accueil convenable pour l'adatom de Pd.

Propriétés électroniques

La particularité des familles de structures près de la monocouche ($N/(N+1)$ et $N(d)/N$) est de posséder une structure plus stable que les autres (la 5/6 et la 8(d)/8). Cependant, les propriétés électroniques de ces surfaces ne sont pas homogènes pour tous les atomes de Pd qui la composent. En effet, les atomes ne sont pas tous équivalents : certains sont en bord de lacune, d'autres en milieu d'amas ou même au dessus d'une lacune pour la 8(d)/8. Ceci induit une dispersion dans les propriétés électroniques de ces atomes. Ainsi, dans la figure 4.8 est présenté les DOS projetées pour l'atome de Pd de bord de lacune, de centre d'amas ou même de dessus de lacune.

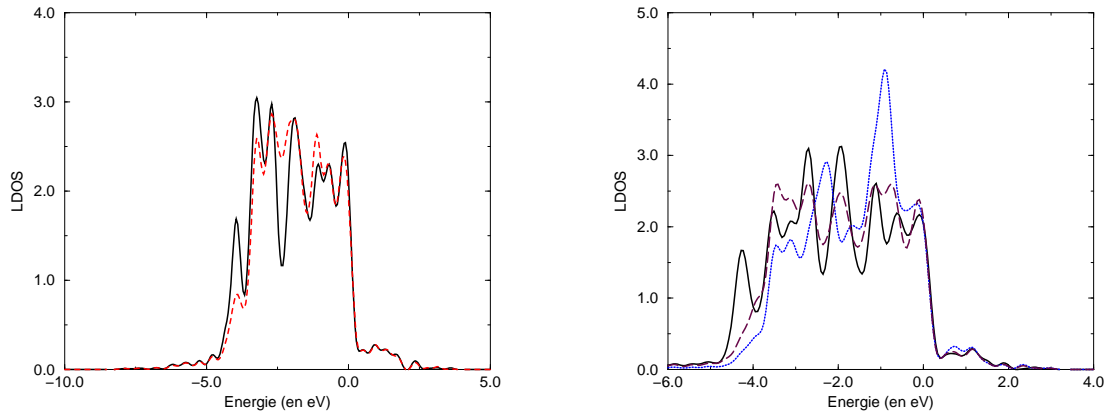


FIG. 4.8 – Figure de gauche : DOS projetée sur le Pd de bord de lacune (trait discontinu) et de centre d'amas (trait plein) d'une surface 5(d)/6. Figure de droite : DOS projetée sur l'atome de dessus de lacune (pointillés), l'atome de bord de lacune (trait discontinu) et l'atome de centre d'amas (trait plein) pour une surface 8(d)/8. Le niveau de référence est le niveau de Fermi.

On constate que le pic de LDOS est d'autant moins large que la coordination de l'atome de Pd considéré est faible : elle est le plus large pour les atomes de centre d'amas, puis ceux de bord de rangée (variation de 180 meV de la largeur de DOS pour la 5/6 entre le Pd de centre d'amas et celui de bord de lacune) et enfin l'atome de Pd (dans le cas de la 8(d)/8) de dessus de lacune. On constate que l'atome de dessus de lacune garde un important "aspect atomique" comme le montre la présence d'un pic de LDOS important 1 eV en dessous du niveau de Fermi.

Enfin, les atomes de centre d'amas pour la 5/6 et la 8(d)/8 présentent des LDOS semblables. On retrouve le fort lien de parenté qui existe entre ces structures.

Il y existe une grande variabilité de structure électronique des Pd pour ces dépôts proches de la monocouche. On s'attend donc à avoir des sites avec des réactivités différentes au sein d'un même surface.

Pour les images de la densité électronique au niveau de Fermi (cf. fig. 4.9, ces surfaces présentent des oscillations dans la direction $[1 \bar{1} 0]$. Pour les structures 5/6 la lacune est imagée comme une dépression dans l'isosurface : la corrugation 0.45 Å bien inférieure à la corrugation réelle qui est de 1.4 Å. Pour la structure 9(d)/9 l'adatome est imagé comme une protusion (corrugation 0.5 Å plus faible que la corrugation réelle de 0.65 Å)).

Notre adatome ressemble à un début de croissance en deuxième couche, aussi pour les taux de couverture nous allons étudier la structure correspondant au remplissage de la deuxième couche.

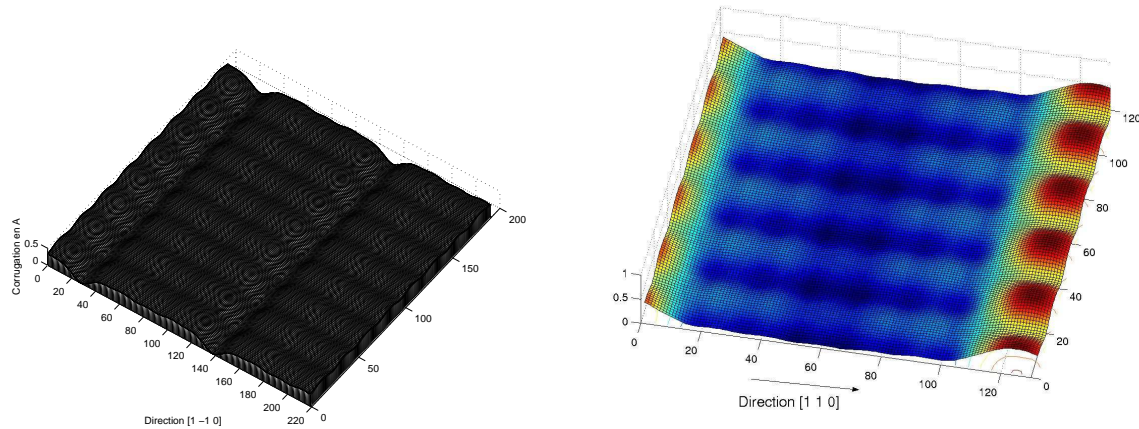


FIG. 4.9 – Surface d’isodensité électronique projetée au niveau de Fermi d’une structure 5(d)/6 et d’une 8(d)/8. La distance à la surface est de 4Å..

4.1.3 Structures de dépôt à 2 mono-couches

Les structures qui expérimentalement ont l’activité catalytique la plus élevée correspondent aux dépôts de Pd important. De manière à modéliser ces dépôts nous commençons par les dépôts de 2 M.C. obtenus par simple remplissage des sites de Pd vacants de deuxième couche pour les structures N(d)/N.

Structure

Cette famille a un taux de couverture proche de 2 M.C.. Nous l’appellerons $(2xN)/(N+1)$ où $2N$ correspond au nombre de Pd et $(N+1)$ le nombre de site de Ni par cellule élémentaire. La structure de ce dépôts est présentée dans la fig. 4.10 a) .

Ces structures optimisées montrent que la deuxième couche de Pd présente une oscillation périodique, mais sans lacune apparente. Ce type de structure peut être vue comme le départ d’une dislocation coin qui permet la transition du substrat avec ses $(N+1)$ sites de Ni vers une surface de Pd avec N atomes (par cellule élémentaire). Des dislocations dans des dépôts hétéroépitaxiaux ont été observées dans de nombreux cas [11, 64, 57].

Courbe de stabilité et étude de la stabilité

L’énergie par Pd de ces surfaces près de 2 M.C. en fonction du nombre N d’atome de Pd de surface (fig. 4.10 b)) présente encore une structure semblable au cas près de la monocouche étudié au paragraphe précédent. On observe un minimum pour $N=4$. L’énergie minimale est alors 0.1 eV moins stable que la monocouche épitaxiale parfaite. La contrainte de la surface d’énergie minimale ($N=4$) est $\sigma_{xx} = 0.075 \text{ V} \cdot \text{\AA}^{-2}$, et $\sigma_{yy} = 0.058 \text{ eV} \cdot \text{\AA}^{-2}$ est relativement faible dans les deux directions.

La diminution de contrainte tensile dans la direction $[0 0 1]$, s’explique par la deuxième couche de Pd qui relie les 2 rangées de Pd de sous couche : les Pd de sous couche se trouve dans un environnement massif (coordination de 11) et tendent à prendre leur géométrie massive. Cela entraîne une contrainte compressive locale sur les rangées de Pd dans la direction $[0 0 1]$ qui sont trop proches l’une de l’autre par rapport à leur géométrie massive. La contrainte totale est la résultante des contraintes sur toutes les couche de surface, donc globalement elle diminue du fait des contributions compressives des Pd de sous surface.

σ_{xx} n’est pas minimale pour $N=4$ ($N=6$ est le minimum en valeur absolu avec $\sigma_{xx} = -0.013 \text{ eV} \cdot \text{\AA}^{-2}$). En effet, les Pd retrouvent une taille atomique proche de la taille atomique massive (2.81 Å en DFT). Donc, d’une part, la taille de la lacune est réduite et le paramètre optimal d’adsorption de l’adatom est atteint pour de beaucoup plus petites tailles de cellule. Et d’autre part, les atomes de sous couches ayant pas un diamètre supérieur à ceux de surface, la contrainte de surface est un mélange de ces deux contributions et se retrouve augmentée à taille identique par rapport aux structure N(d)/N : une augmentation de la contrainte tend à diminuer la période de la structure la plus stable.

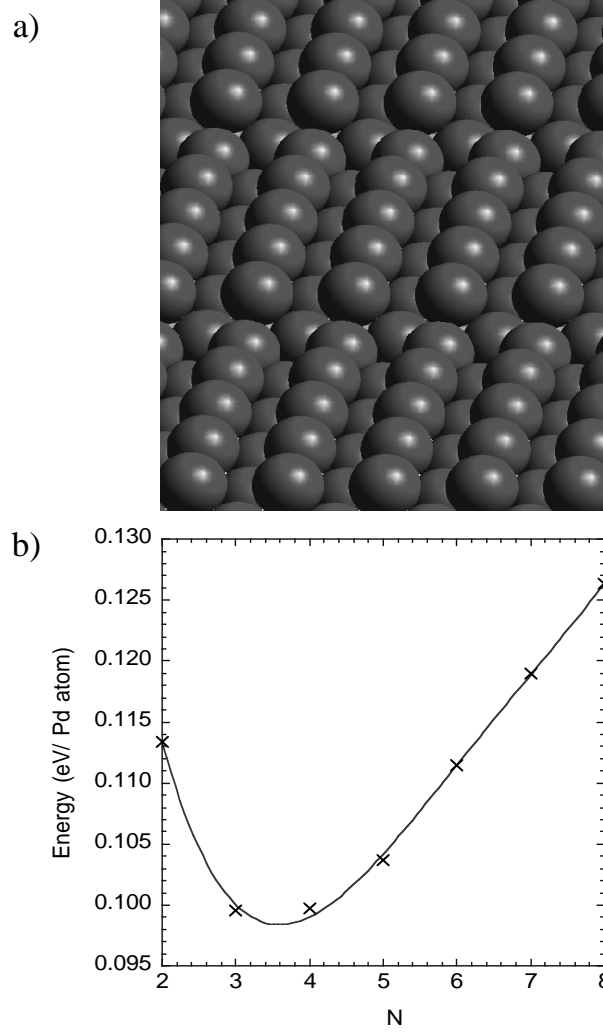


FIG. 4.10 – a) Représentation d’une surface $(2 \times 5)/6$. La direction des rangées est la direction $[1 \bar{1} 0]$. b) Énergie (en meV par atome de Pd) en fonction du nombre N de Pd dans une rangée de surface dans une cellule élémentaire

On obtient donc une faible taille de cellule pour le minimum énergétique, qui même s’il ne relaxe pas toute la contrainte de la cellule, possède le site de dessus de lacune optimum pour l’adsorption de l’atome au dessus de la lacune et des distances inter-Pd qui minimisent l’énergie élastique du système.

Propriétés électroniques

On a calculé les densités d’états projetées sur les Pd de cette surface. Les courbes des densités projetées sont données par la fig. 4.11. On observe comme pour les structures près de la monocouche, que les pics de densités projetées sont plus larges pour les atomes de centre d’amas, puis ceux de bord d’amas et enfin ceux de dessus de lacune. Ceci peut être interprété comme une conséquence de la coordination des atomes de Pd qui diminue comme la largeur des pics de LDOS associés. L’atome de dessus de lacune présente une structure électronique fort différente des autres atomes avec des pics de LDOS décalés (présents à -2.1 eV et -3.1 eV) par rapport à ceux des deux autres types d’atome. On s’attend donc à une réactivité relativement inhomogène sur cette surface, qui va dépendre du site de Pd de surface que l’on va considérer.

La figure 4.11 présente la courbe d’isodensité électronique au niveau de Fermi. On constate une importante corrugation (0.8 Å) de cette surface au niveau du Pd de dessus de lacune. Cette corrugation de l’isosurface est de la même importance que la corrugation réelle de nos atomes de Pd. On obtient

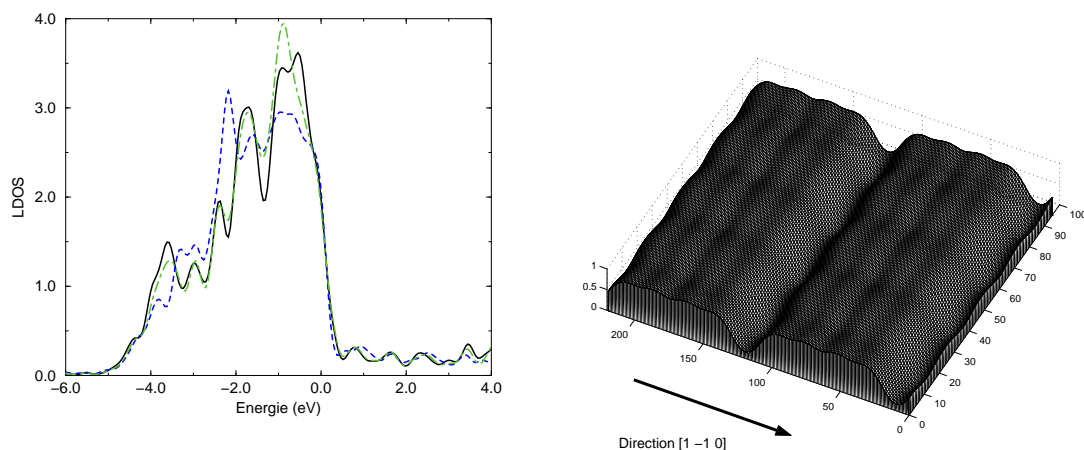


FIG. 4.11 – Figure de gauche : Évolution de la densité projetée sur un Pd de surface en fonction de sa position de surface. On a présenté les Pd de centre d'amas en trait continu, le Pd de bord d'amas en trait discontinu-pointillé et le Pd de dessus de lacune en trait discontinu. Figure de droite : On a représenté la courbe d'isodensité au niveau de Fermi de la surface $2\times(5)/6$. La distance moyenne à la surface est de 4\AA

encore une fois des structures périodiques conformes aux reconstructions 6×1 observées à la fois en STM et en LEED pour les dépôts près de 2 M.C..

Une fois ces dépôts à 2 M.C. obtenus, il est intéressant d'étudier les dépôts encore plus importants

4.1.4 Structures de dépôt à 4 mono-couches

Les études expérimentales ont montré que les surfaces les plus actives pour l'hydrogénation du butadiène étaient celle obtenues par dépôt de 4 monocouches de Pd sur du Ni(110). Aussi, il était important de tenter de les modéliser. Le problème qui est alors apparu est celui de la taille de ces systèmes. En effet, expérimentalement les reconstructions trouvées étaient de taille 10x2 ou 11x2. Donc pour modéliser ces surfaces, nous avons du utiliser des cellules 11x2 avec un substrat de Ni suffisant (i.e. au moins 5 couches), soit déjà 110 atomes de Ni juste pour le substrat.

Structure

Pour générer les structures autour de 4 M.C., nous sommes partis des structures à 2 M.C. étudiées précédemment et nous avons rempli 2 couches. Le taux de couverture alors correspond à 4N atomes de Pd sur (N+1) sites de Ni, avec une lacune qui amorce une dislocation en première couche. Nous les appellerons N/(N+1)x2, pour toute cette partie.

Variation des propriétés structurales pour une famille

Malheureusement, du fait de la taille importante de nos structures, nous n'avons pas pu construire toute la famille de ces structures. Nous nous sommes limités aux structures 6/7x2 (fig. . 4.12), 10/11x2 (c.f. 4.13) et à la structure épitaxique correspondant à 4 monocouches.

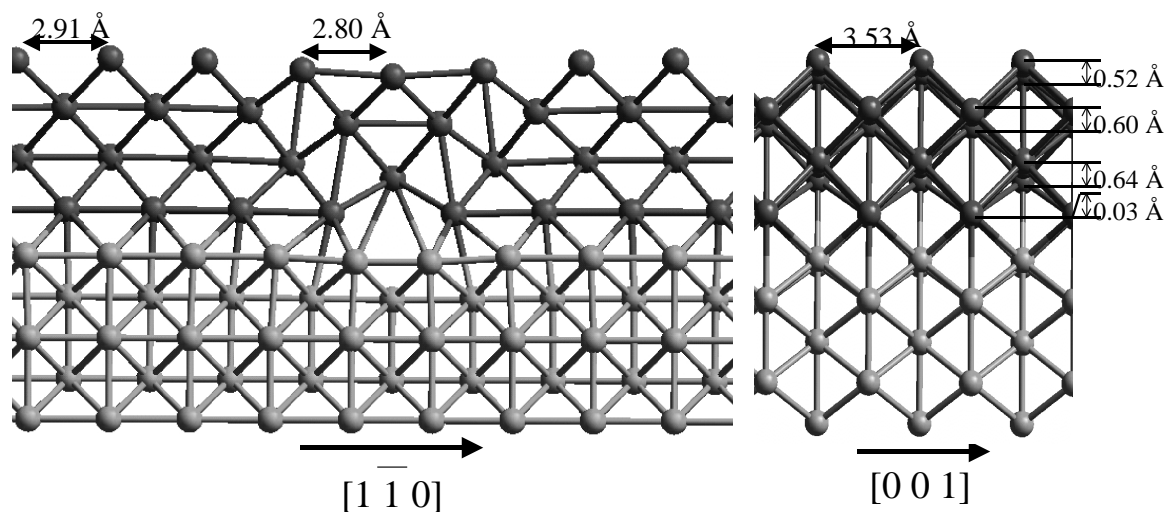


FIG. 4.12 – Représentation d'une surface 6/7x2. On a représenté les vues dans les directions $[1 \bar{1} 0]$ et $[0 0 1]$.

La structure 6/7x2, converge vers un îlot de Pd dans la direction $[1 \bar{1} 0]$ et on n'observe aucun appariement de rangées dans la direction $[0 0 1]$. La reconstruction 7x2 ainsi construite converge vers une reconstruction 7x1. La lacune de première couche est quasiment comblée par un Pd de deuxième couche et l'influence de la lacune se propage de manière importante à la surface : on obtient une corrugation de surface de 0.52 Å. De plus en raison de la faible distance qui sépare deux lacunes consécutives dans une même rangée les distances Pd-Pd dans la direction $[1 \bar{1} 0]$ peuvent être longues

(jusqu'à 2.91 Å). On observe une contrainte tensile légère dans cette direction pour ces cellules : $\sigma_{xx} = 0.031 \text{ eV.Å}^{-2}$. Dans la direction $[0 0 1]$, on observe une contrainte résiduelle très faible légèrement compressive $\sigma_{yy} = -0.008 \text{ eV.Å}^{-2}$. Une contrainte compressive dans cette dernière direction est attendue pour des 4 couches de Pd qui n'ont a priori aucun moyen de relaxer la contrainte dans la direction $[0 0 1]$ liée à la différence de taille entre le substrat Ni et les Pd déposés. La contrainte est faible car d'une part la direction $[0 0 1]$ (contrairement à la $[1 \bar{1} 0]$) n'est pas une direction de contact Pd-Pd, donc une majorité de la contrainte est relaxée par simple mouvement vertical. Et, d'autre part les atomes de Pd de surfaces sont contraints en tension comme tout atome métallique de surface (110), ce qui s'oppose à la contrainte compressive des autres atomes Pd.

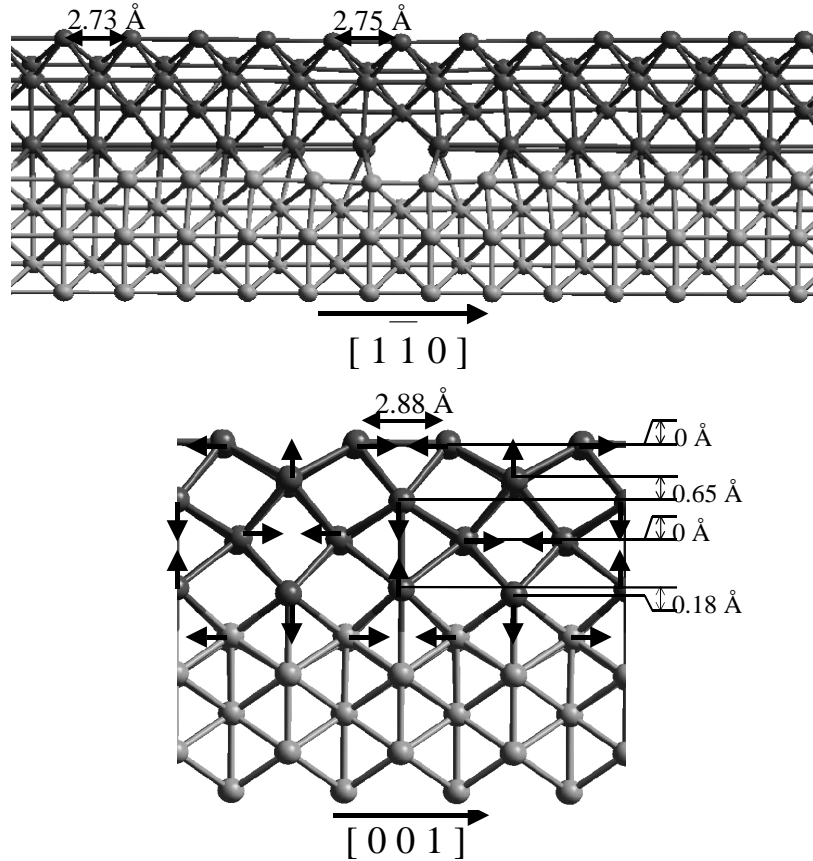


FIG. 4.13 – Représentation d'une surface 10/11x2. On a représenté les vues dans les directions $[1 \bar{1} 0]$ et $[0 0 1]$.

La structure 11x2 est beaucoup mieux ordonnée et présente deux types de reconstructions. La première, dans la direction $[1 \bar{1} 0]$, peut être elle aussi vue comme une dislocation coin. Par rapport à la structure précédente, cette dislocation est beaucoup plus localisée à l'interface : dès la deuxième couche de Pd, on retrouve une structure couche par couche. Les distances Pd-Pd sont en surface comprises entre 2.73 et 2.75 Å, proches de la distance Pd-Pd dans la masse observée expérimentalement. Cette structure présente un deuxième type de reconstruction dans la direction $[0 0 1]$, qui est une structure appariée (buckling and pairing) où l'on observe une alternance d'appariements horizontaux et verticaux. Une telle reconstruction est normalement instable pour les surfaces pures Pd(110) [65] et semble spécifique de ces dépôts sur Pd(110). A la surface, de nouvelles liaisons sont créées entre deux rangées adjacentes, tandis que la distance entre Pd voisins dans la première et la troisième couche est augmentée de manière importante. De plus, comme nous le verrons dans le chapitre suivant, ces surfaces sont très proches des observations expérimentales. On trouve une contrainte pour cette surface égale à : $\sigma_{xx} = -0.077 \text{ eV.Å}^{-2}$ et $\sigma_{yy} = 0.071 \text{ eV.Å}^{-2}$. Donc, il reste un résidu de contrainte compressive dans la direction $[1 \bar{1} 0]$ (ce qui est attendu car les atomes de Pd en DFT sont un peu trop "gros"). Par contre dans la direction $[0 0 1]$, la contrainte est tensile. Ceci est l'opposé de ce qui a été trouvé pour la 7x2 et est relativement étonnant pour nos gros atomes de Pd maintenus à un paramètre qui devrait les laisser en compression. On peut comparer cette surface à la surface 4 couches purement

épitaxique qui subit elle aussi une reconstruction pairing-buckling : $\sigma_{xx} = -1.470 \text{ eV.}\text{\AA}^{-2}$ et $\sigma_{yy} = 0.052 \text{ eV.}\text{\AA}^{-2}$. On observe que cette structure est sous une contrainte compressive énorme, mais qui garde une contrainte tensile dans la direction $[0\ 0\ 1]$.

Il est aussi intéressant de regarder les propriétés électroniques de cette structure 11x2 qui semble être proche des structures expérimentales.

Propriété électronique LDOS

Nous avons calculé les densités d'états projetées sur chacun des atomes d'une surface 11x2. Les courbes de LDOS sont présentées dans la Fig. 4.14. On constate que contrairement aux surfaces

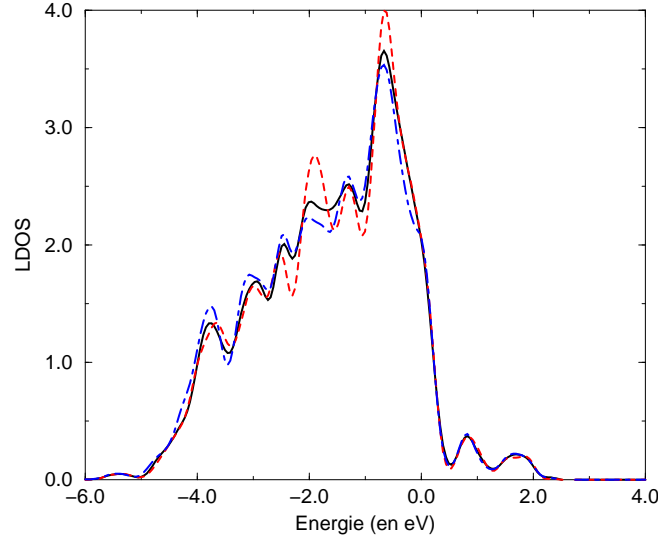


FIG. 4.14 – Densité d'états projetée sur les atomes de surface d'une surface 10/11x2. La courbe de l'atome de Pd de dessus de lacune est présentée en trait discontinu, celle de l'atome de centre d'amas en trait continu et celle d'un Pd intermédiaire en discontinu-pointillé. Le niveau de référence est le niveau de Fermi.

étudiées précédemment, les courbes de densités projetées sont relativement semblables pour tous les atomes de surface : on n'observe pas de disparition où d'apparition de pics et les différences principales sont des modulations légères (10%) de l'amplitude des pics. La réactivité de ces surface est a priori relativement homogène pour tous les atomes.

De plus, la structure électronique de ces atomes de surface est assez particulière avec la présence un pic prononcé juste en dessous du niveau de Fermi, que l'on ne rencontre dans aucune autre structure de dépôts Pd/Ni(110). On s'attend donc à une réactivité assez spéciale de cette surface.

Nous avons de plus modélisé l'image STM, de la surface 10/11x2 qui présentée sur la fig. 4.15. On observe une ondulation de l'isodensité (0.3\AA) dans la direction $[1\ \bar{1}\ 0]$ qui suit la corrugation atomique. Cependant la corrugation atomique est de (0.14\AA) est deux fois plus faible que la corrugation de l'isosurface. On observe donc une augmentation de la corrugation atomique liée à un effet électronique. Dans la direction $[0\ 0\ 1]$, on observe l'appariement des rangées (la corrugation pour deux rangées appariées est de 0.05\AA , mais celle entre deux rangées non appariées est de 0.15\AA).

Enfin la dernière famille de structure que nous avons étudié (rapidement) est l'équivalent de ces dernières surfaces, mais avec une reconstruction de type rangée manquante (missing row).

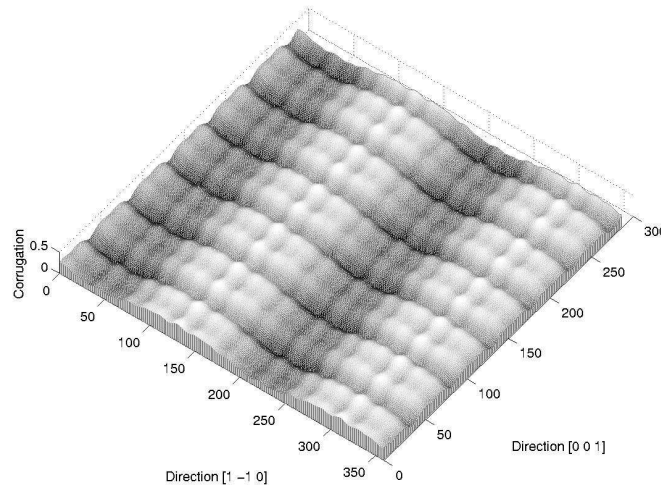


FIG. 4.15 – Image de l'isodensité électronique au niveau de Fermi pour une surface 10/11x2.

4.1.5 Structures de dépôt à 4.5 mono-couches

Les structures à 4.5 M.C sont des structures obtenues à partir des structures à 4 M.C. par remplissage de la moitié des sites correspondant aux sites de cinquième couche.

Structure

Ces structures correspondent à des surfaces reconstruites en rangée manquante. Cette reconstruction est classique pour de nombreuses surfaces pures (Pt(110)). Du fait de la taille énorme des cellules élémentaires de ces surfaces nous n'avons étudié que 2 éléments de cette famille : la 10/11x2(rm) qui correspond à 11 sites de Ni recouverts par 45 Pd avec une géométrie de surface en rangée manquante (voir fig. 4.16) et la cellule épitaxiale à 4.5 monocouches de géométrie de surface en rangée manquante. Le calcul de la 10/11x2(rm) a nécessité une cellule contenant 200 atomes soit 2000 électrons.

Nous nous focaliserons particulièrement sur la 10/11x2(rm) qui beaucoup plus stable que la 4.5 monocouches épitaxiales qui est extrêmement contrainte dans la direction $[1 \bar{1} 0]$.

La structure 10/11x2(rm) en plus de la structure à rangée manquante, présente une structure d'appariement alterné des atomes de Pd en profondeur à la manière de la reconstruction en buckling-pairing des surfaces près de 4 M.C. La différence majeure est que cet appariement est beaucoup plus faible : par exemple le pairing de surface n'est que de 3.0 Å contre 2.88 Å pour la 10/11x2 et les buckling des deuxième et troisième couches (en partant de la surface) sont deux fois plus faibles. De même que la surface 10/11x2, la dispersion des distance dans la direction $[1 \bar{1} 0]$ pour les atomes de la rangée de surface est très faible.

La contrainte de surface pour la 10/11x2(rm) est $\sigma_{xx} = -0.098 \text{ eV.Å}^{-2}$ et $\sigma_{yy} = 0.045 \text{ eV.Å}^{-2}$ traduisent une importante contrainte compressive dans la direction $[1 \bar{1} 0]$ et une contrainte tensile comparable à celle observée dans la structure 10/11x2. L'augmentation de σ_{xx} par rapport à la 10/11x2 s'explique par l'accroissement du nombre de Pd en environnement de type massif qui se retrouvent contraints à un paramètre inférieur à leur diamètre métallique (2.75 Å contre 2.81 Å pour leur diamètre DFT métallique).

Propriétés électroniques

Nous avons étudié la densité d'états projetée sur les atomes de la rangée de surface de la structure 10/11x2(rm). L'évolution de la LDOS le long de la rangée est présentée dans la fig. 4.17.

On observe une très grande homogénéité des propriétés électroniques de ces atomes de surface comme pour la 10/11x2. De plus, la LDOS de ces atomes est très proche de celle des atomes de surface (voir 4.14) de la 10/11x2 (même position des pics, pic important en dessous du niveau de Fermi etc...), ce qui laisse penser à une parenté dans la réactivité.

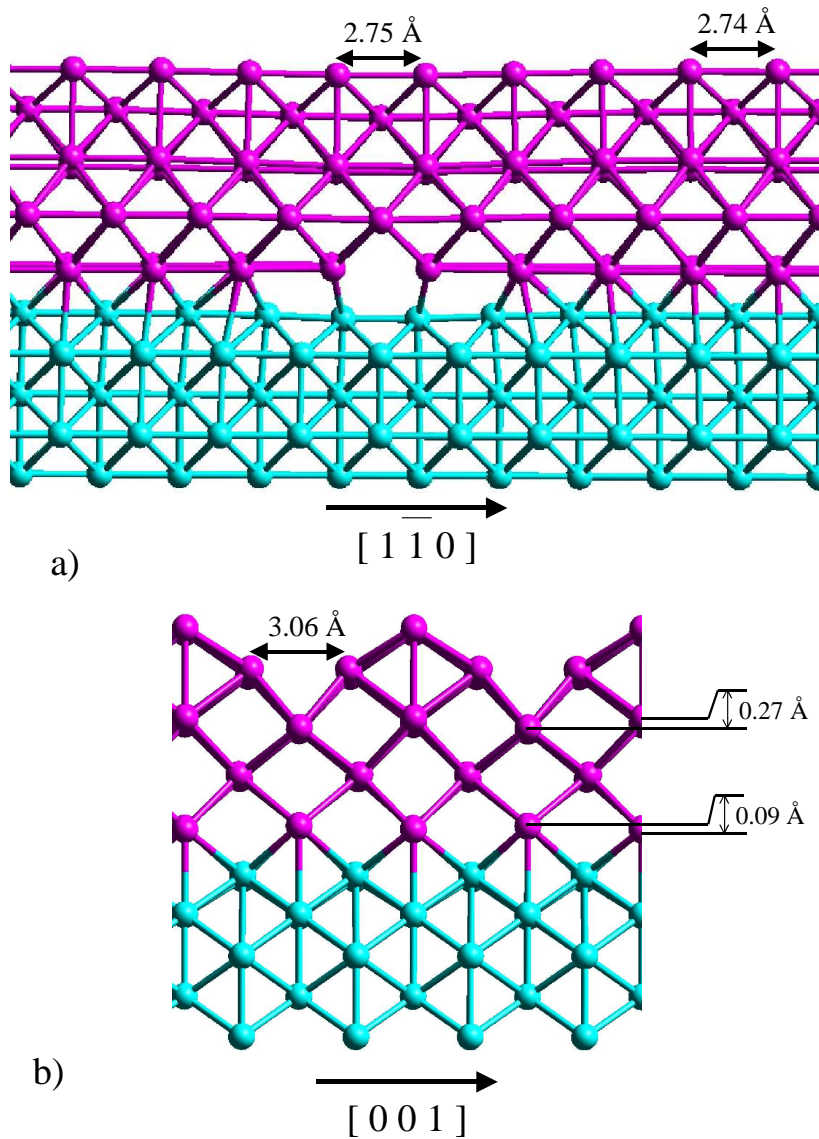


FIG. 4.16 – Vues dans les directions $[1 \bar{1} 0]$ (a) et $[0 0 1]$ d'une surface 10/11x2(rm). On donne un certain nombre de caractéristiques géométriques.

Nous avons vu, que de nombreuses structures de surface étaient possibles selon le taux de couverture en Pd. Le principal problème est que ces structures sont très différentes et ne peuvent pas être comparées simplement. Or, il faut trouver un critère qui permette de les comparer entre elles de manière à construire un diagramme de stabilité de ces phases en fonction du taux de couverture.

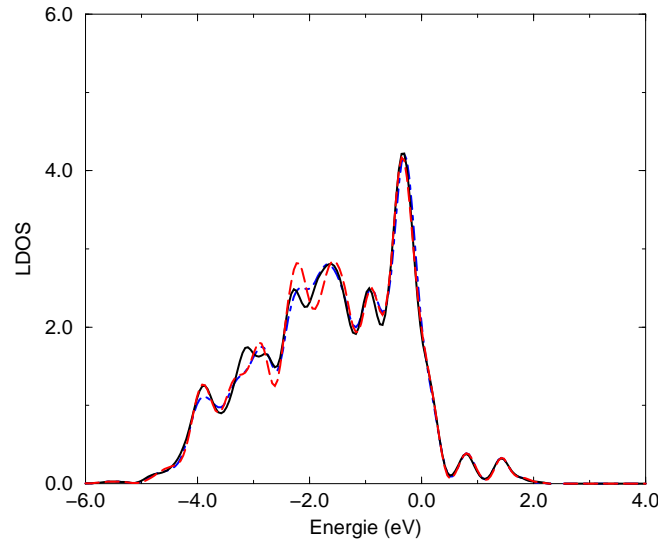


FIG. 4.17 – Densité d'état projetée sur les atomes de la rangée de surface d'une structure 10/11x2(rn). La courbe de l'atome de Pd de dessus de lacune est présentée en trait discontinu, celle de l'atome de centre d'amas en trait continu et celle d'un Pd intermédiaire en discontinu-pointillé. Le niveau de référence est le niveau de Fermi.

4.2 Construction d'un diagramme de phase

Nous avons vu dans les parties précédentes que le nombre de structures possibles stables localement est très important. Le problème est de pouvoir comparer de manière absolue la stabilité de chacune de ces surfaces. Ainsi, il serait possible d'en extraire le diagramme de phase des surfaces Pd/Ni(110)

4.2.1 Paramètres propres

De manière à comparer la stabilité de nos phases, nous définissons :

$$\tau = \frac{N}{S} \quad (4.2)$$

où τ est le taux de couverture moyen d'un total de N atomes de Pd sur S sites épitaxiques d'une surface de Ni.

Si deux structures (1 et 2) sont amenées à coexister sur cette surface, le taux de couverture local τ_1 et τ_2 dans chacune de ces structures est défini par :

$$\tau_i = \frac{N_i}{S_i} \quad (i = 1, 2) \quad (4.3)$$

où N_i et S_i sont respectivement le nombre d'atomes de Pd et de sites épitaxiques dans la cellule unité de la structure i considérée. Si n_1 et n_2 représentent la quantité de cellule élémentaire sur la surface de chaque espèce 1 et 2, nous obtenons grâce à la conservation du nombre d'atome de Pd et du nombre de site de surface, les deux équations suivantes :

$$n_1 = \frac{N_2 S - S_2 N}{S_1 N_2 - S_2 N_1} \quad (4.4)$$

et

$$n_2 = \frac{N_1 S - S_1 N}{S_2 N_1 - S_1 N_2} \quad (4.5)$$

Comparaisons énergétiques

Aussi, lorsqu'une surface avec un taux de couverture moyen τ dismute en deux phases de structures respectives 1 et 2, qui ont des taux de couverture τ_1 et τ_2 et une énergie d'adsorption par atome de Pd respectivement E_1 et E_2 , l'énergie moyenne d'adsorption \bar{E} par Pd sur cette surface est donnée par :

$$\tau \bar{E} = \frac{\tau - \tau_2}{\tau_1 - \tau_2} \tau_1 E_1 + \frac{\tau - \tau_1}{\tau_2 - \tau_1} \tau_2 E_2 \quad (4.6)$$

Ainsi, le paramètre énergétique propre pour comparer ces dépôts apparaît être τE puisque τE s'exprime linéairement en fonction de $\tau_1 E_1$ et $\tau_2 E_2$. Cette énergie est l'énergie d'adsorption moyenne des atomes de Pd, par atome de Pd et par site épitaxique de Ni. Elle correspond au potentiel chimique moyen d'un atome de Pd sur une surface de Ni. La surface la plus stable minimise cette énergie.

On peut modifier cette relation en utilisant une relation homomorphe. Pour cela, définissons le taux de couverture réduit :

$$\tau'_i = \frac{\tau_i}{1 + \tau_i} \quad (4.7)$$

Lorsque l'on fait le changement de variable dans l'équation 4.6, on trouve l'expression analogue :

$$\tau' \bar{E} = \frac{\tau' - \tau'_2}{\tau'_1 - \tau'_2} \tau'_1 E_1 + \frac{\tau' - \tau'_1}{\tau'_2 - \tau'_1} \tau'_2 E_2 \quad (4.8)$$

Cette transformation est simplement un changement d'échelle : le taux de couverture τ varie entre 0 et ∞ , le taux de couverture réduit lui est compris entre 0 et 1.

Nous pouvons alors exprimer l'énergie réduite $\tau' E$ pour toutes les familles de structures que nous avons calculées en fonction de leur taux de couverture réduit τ' . Dans ce type de représentation, les structures stables sont associées à l'enveloppe convexe de l'ensemble des familles de courbes. Quand des structures appartenant à une famille font partie de l'enveloppe convexe à l'ensemble des courbes, ces structures sont stables. Au contraire, lorsque l'enveloppe convexe est créée à partir d'une ligne droite joignant deux structures, la composition de la surface est un mélange de ces deux structures. Dans ce cas, la règle des moments donne la proportion de chacune des deux structures dans la composition totale de la surface à un taux de couverture réduit donné (appartenant à l'intervalle défini par les deux structures limites).

L'entropie

Pour obtenir un diagramme de phase à des températures supérieures à 0K, nous devons tenir compte de la part entropique de l'énergie libre. Cependant, en matière condensée l'entropie est toujours difficile à obtenir à partir des calculs.

Principalement, on peut séparer l'entropie de nos systèmes en deux principales contributions. D'une part, il y a l'entropie de configuration du système qui correspond au désordre induit par le mélange des atomes à composition donnée, et d'autre part il y a l'entropie vibrationnelle, qui est la composante majoritaire pour les systèmes ordonnés en raison de la présence de bandes de phonon d'énergie quasi nulle qui ont d'importantes contributions entropiques. Il existe d'autres termes (termes électroniques, translationnels, etc.) mais qui n'ont des conséquences importantes sur les différences d'énergie libre entre espèces qu'à haute température.

Les termes vibrationnels, les bandes de phonon peuvent être calculés en utilisant le modèle J précédent pour un système suffisamment grand. Mais, les paramétrisations nécessaires sont importantes et nécessiteraient un travail énorme pour être mises en oeuvre. De plus, les différences de terme d'entropie vibrationnelle sur ces systèmes ne jouent que pour les phonons de surface des dépôts de Pd. Ceux-ci sont tous des dépôts avec des contraintes résiduelles de surfaces faibles et donc au niveau local les liaisons ne sont pas trop éloignées de celle d'une surface de Pd(110) : on ne s'attend pas, a priori à avoir une espèce stabilisée à cause de son entropie vibrationnelle.

L'entropie de mélange est simple dans le cas des phases ordonnées : si une phase est ordonnée son entropie de configuration est quasiment nulle. Du fait des énormes énergies mises en oeuvre (>100 meV) pour ordonner les phases (autres que la phase alliage) dans la direction $[0\ 0\ 1]$, on s'attend à des organisations à très longue portée dans cette direction. Donc, si plusieurs phases ordonnées coexistent, elle sont constituées de grands domaines : ceci induit une entropie de mélange de phase ordonnée très

faible. Dans cette étude nous considérerons que l'entropie pour les phases ordonnées ou les mélanges de phases ordonnées est négligeable devant les autres paramètres.

Dans le cas des phases alliage, nous avons vu que l'énergie de configuration est faible devant l'entropie d'un mélange désordonné. Donc, dans le cas de l'alliage désordonné, l'entropie de configuration ne pourra être négligée.

Pour exprimer cette entropie par atome de Pd, nous utilisons l'expression canonique de l'entropie d'un alliage désordonné composé de deux constituants :

$$\Delta S = -k_b \left(\tau \ln \tau + \frac{1-\tau}{\tau} \ln \left(\frac{1-\tau}{\tau} \right) \right) \quad (4.9)$$

où τ est le taux de Pd dans l'alliage de surface, ΔS est l'entropie de mélange par atome de Pd et k_b la constante de Boltzmann. On remplace alors τ par le taux de couverture réduit et on trouve :

$$\Delta S = -k_b \left(\frac{(1-\tau')}{\tau'} \ln \left(\frac{(1-\tau')}{\tau'} \right) + \frac{1-2\tau'}{1-\tau'} \ln \left(\frac{1-2\tau'}{1-\tau'} \right) \right) \quad (4.10)$$

On peut alors transformer cette expression pour obtenir l'entropie de mélange réduite $\tau' \Delta S$:

$$\tau' \Delta S = -k_b (\tau' \ln \tau' + (1-2\tau') \ln(1-2\tau') - (1-\tau') \ln(1-\tau')) \quad (4.11)$$

A partir de là, il est possible de construire l'énergie libre réduite du système $\tau' F = \tau' E - T(\tau' \Delta S)$. De là, il est possible de construire le diagramme de phase de notre système.

4.2.2 Diagramme de phase

La figure 4.18 présente l'énergie libre déduite par atome de Pd des différents dépôts de Pd que nous avons étudiés précédemment, en fonction du taux de couverture réduit.

Le critère de stabilité est l'appartenance à l'enveloppe convexe à l'ensemble des courbes. Aussi, à de faibles taux de couverture, les structures stables sont les phases d'alliage désordonné de surface. A 600 K qui est la température de recuit caractéristique, ces structures sont stables entre $\tau'=0$ et $\tau'=0.4$. Même à 0K, sans la stabilisation liée à l'entropie de mélange, la gamme de stabilité est comprise entre $\tau'=0$ et $\tau'=0.38$. Entre $\tau'=0.4$ et 0.5, l'enveloppe convexe est une ligne droite qui signifie que la surface est constituée d'un mélange de deux phases : une phase alliage de composition $\tau'=0.4$, et une structure à 1M.C. ($\tau'=0.5$), qui est la structure 8(d)/8. Les structures lacunaires N/(N+1) apparaissent instables puisqu'elles sont toutes d'énergie supérieure à celle de la droite : elle dismutent en une phase 8(d)/8 et une phase alliage de composition $\tau'=0.4$.

Pour des taux de couverture réduits supérieurs à 0.5, le diagramme de stabilité présente une autre ligne droite qui relie la structure 8(d)/8 et une structure près de 4ML. Par une interpolation quadratique des structures 6/7x2, 10/11x2 et épitaxique, nous trouvons que la structure la plus stable correspond à la 8/9x2 ou la 9/10x2. Ces surfaces correspondent à un taux de couverture réduit τ' autour de 0.78. Aussi, dans cette zone, un mélange entre la structure 1M.C. 8(d)/8 et une structure 4 M.C..

La famille de structures près de 2 M.C. apparaît elle aussi comme une famille instable (ou métastable) car elle dismute en 8(d)/8 et en phase 4M.C. Cependant, il faut noter que ce diagramme est un diagramme de stabilité thermodynamique et donc que des phases non les plus stables peuvent exister sous forme métastable. Mais, toutes les structures possibles n'ont pas été étudiées (par exemple les structures près de 3M.C.), aussi il est possible que d'autres structures viennent s'intercaler dans ce diagramme : cependant, l'allure de ce diagramme ne devrait pas être profondément modifiée.

En résumé, pour ce diagramme de phase, 3 types de structures stables semblent exister : la famille des alliages de surface de composition comprise entre $\tau'=0$ et 0.4, la structure à défauts à 1 M.C. (la 8(d)/8) et enfin la structure près de 4 M.C. avec la 9x2 ou la 10x2. Ces structures stables ne sont pas forcément celles qui ont l'énergie d'adsorption par atome de Pd la plus forte, mais celles qui ont l'énergie par Pd et par unité de surface la plus importante ce qui maximise aussi le nombre de Pd par unité de surface. Par exemple, les alliages pour $\tau' > 0.4$ ont encore une énergie d'adsorption par Pd plus grande que celle des structures 1 M.C., mais une meilleure énergie totale est obtenue en dismutant ces alliages en une structure alliage $\tau'=0.4$ et la 8(d)/8. Ces deux structures maximisent à la fois l'énergie d'adsorption et le nombre de Pd sur la surface. De même, l'énergie d'adsorption des atomes de Pd dans les structures N/(N+1) est plus importante que celle des Pd dans la structure 8(d)/8. Mais la structure 8(d)/8 permet d'absorber un plus grand nombre de Pd que les structures N/(N+1) sur une même surface de Ni(110) ce qui permet de minimiser l'énergie totale de la surface.

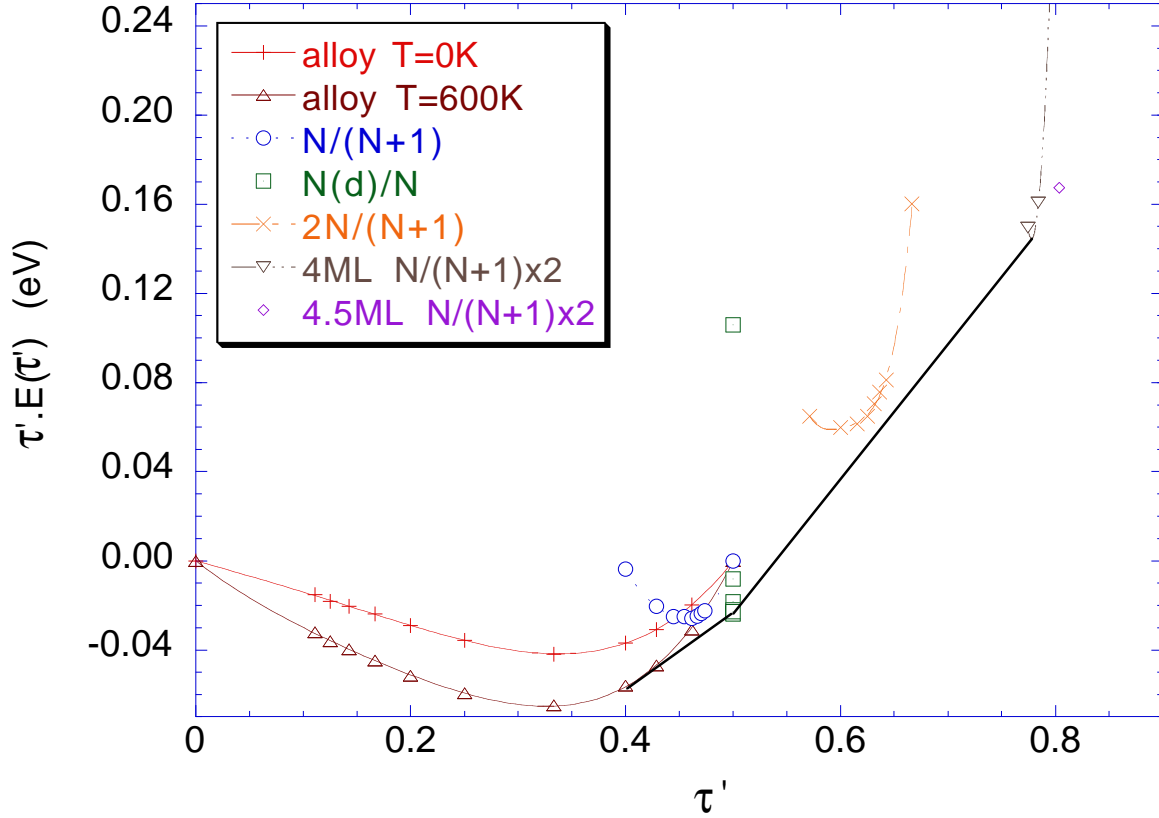


FIG. 4.18 – Diagramme de stabilité de phase montrant l'énergie réduite $\tau'E'$ en fonction du taux de couverture réduit pour plusieurs familles de dépôts. La ligne droite continue l'enveloppe convexe à l'ensemble des courbes. L'énergie de référence est celle du dépôt épitaxial

Maintenant, il est aussi intéressant de voir l'évolution des propriétés électroniques avec les changements de structures.

4.3 Propriétés électroniques

Comme nous l'avons vu dans le paragraphe précédent, les dépôts de Pd sur les surfaces Ni(110) présentent une importante diversité de structure en fonction du taux de couverture. Des transitions de phase produisent des changements de composition, de structure géométrique des atomes de Pd de surface. Peut-on relier ces changements de structure avec une variation de l'activité catalytique ou de la sélectivité de ces surfaces ?

Cependant cette étude est relativement spécifique du type de réaction étudiée sur ce type de surfaces. Cependant, si l'on admet comme cela est fait généralement que l'adsorption et la réactivité sont principalement liées à la structure électronique de la surface métallique considérée, on voit qu'il est important de comprendre les particularités électroniques des phases que nous étudions : plus particulièrement les phases stables sont d'un grand intérêt.

4.3.1 Paramètres électroniques

Une approche simple pour étudier les variations de la structure électronique de ces métaux est l'étude de quelques particularités de la densité d'états projetée (LDOS) des atomes de surface de ces structures. Parmi, les descripteurs possibles de la LDOS nous avons choisi les deux premiers moments η_1 et η_2 définis par :

$$\eta_1 = \int_{-\infty}^{\epsilon_F} n(E) E dE \quad (4.12)$$

et

$$\eta_2 = \sqrt{\int_{-\infty}^{\epsilon_F} n(E)(E - \eta_1)^2 dE} \quad (4.13)$$

où ϵ_F est le niveau de Fermi, $n(E)$ la densité d'états projetés et E l'énergie.

η_1 apparaît comme l'énergie moyenne des électrons et η_2 est l'écart quadratique moyen de cette énergie autour de la valeur moyenne η_1 (i.e. c'est une (demi-)largeur de bande).

En général ces deux paramètres sont corrélés. Pour des éléments comme le Pd ou le Ni, en fin de période des métaux de transition avec une bande d quasi-remplie, si une bande était plus étroite qu'une autre avec le même centre de bande, cela induirait un plus grand nombre d'états en dessous du niveau de Fermi. Cela induirait un transfert de charge des orbitales et une charge de l'orbitale considérée. Les effets de champs auto-consistant évitent un tel chargement et l'état considéré doit voir son énergie augmentée pour obtenir une quasi-neutralité de charge. Aussi, les bandes étroites ont un niveau moyen de bande plus haut que celui des bandes larges.

Trois principaux aspects peuvent être vu au travers de η_1 et η_2 : l'effet de la contrainte de surface, l'influence de l'alliage de surface et le rôle de la reconstruction appariée $\Lambda \times 2$.

4.3.2 Évolution des paramètres électroniques

Les valeurs calculées de η_1 et η_2 sont données dans la figure 4.19, en fonction de la distance de surface Pd-Pd, calculée à partir de la distance moyenne entre le Pd considéré et tous ses voisins de surface. Tous les atomes de Pd non équivalents sont présentés dans cette figure.

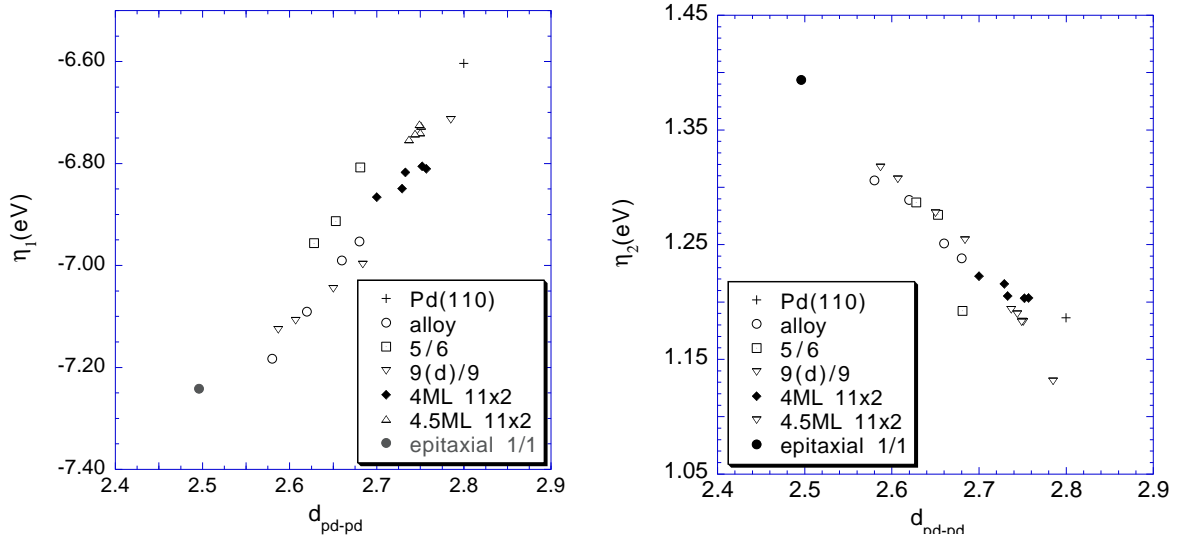


FIG. 4.19 – Évolution de η_1 et η_2 pour diverses familles de surfaces en fonction de la distance moyenne entre Pd de surface pour l'atome considéré. La référence énergétique pour η_1 est le niveau de vide.

D'une manière générale, la distance moyenne entre Pd de surface comme nous l'avons vu, est reliée à la contrainte (compressive) locale subie par l'atome de Pd dans le dépôt considéré. Une distance de 2.496 Å est le signe d'une importante contrainte compressive sur la structure épitaxiale Pd/Ni(110) (voir chapitre II). Lorsque l'on a des structures avec des distances Pd-Pd plus importantes (cf. structures reconstruites à défauts) la contrainte est relaxée. La distance Pd-Pd la plus importante (2.807 Å) correspond à une surface de Pd(110) pure (en contrainte tensile). Une corrélation linéaire apparaît entre la distance locale Pd-Pd et la modification des paramètres η_1 et η_2 . Un tel comportement a déjà été théoriquement prédit dans de nombreuses surfaces homogènes sous contrainte et dans cette partie nous le généralisons à des surfaces présentant des atomes de Pd ayant localement des distances et des contraintes résiduelles différentes.

La corrélation entre géométrie locale des Pd et, η_1 et η_2 , se retrouve clairement sur la fig. 4.19. L'effet le plus marqué de la contrainte est vu pour la structure 1/1 épitaxiale où le Pd est maintenu au paramètre du substrat Ni (2.496 Å). On observe une énergie moyenne électronique basse avec $\eta_1 = -6.60$

eV et une importante largeur de bande $\eta_2=1.19$ eV. Pour le Pd(110) avec un paramètre de surface à 2.807 Å, on a $\eta_1=-7.24$ eV et $\eta_2=1.38$ eV. La diminution de la distance Pd-Pd augmente le couplage entre les orbitales de chaque atome de la surface et ainsi la largeur de la bande augmente par rapport à la bande de la surface Pd(110). Étant plus large, la position énergétique du centre de bande doit s'abaisser de manière à empêcher le transfert de charge vers les atomes de Pd.

Dans les structures à défauts, N/(N+1) et N(d)/N, l'effet dépend de l'environnement du Pd considéré car la contrainte n'est pas homogène sur ces surfaces. Elles présentent une importante dispersion des distances Pd-Pd ce qui modifie de manière fine les propriétés électroniques locales de chaque atome selon sa position et la contrainte résiduelle locale (voir la dispersion des propriétés électroniques des surfaces N/(N+1) et N(d)/N en fonction des atomes de surface sur la fig. 4.19).

Les alliages de surface présentent le même comportement électronique en fonction de la déformation des distances Pd-Pd. Pour l'alliage 0.5 M.C., avec une géométrie de la surface unitaire Pd-Pd-Ni-Ni, les positions respectives de η_1 et η_2 sont en accord avec la distance Pd-Pd de 2.66 Å. Comme nous l'avons déjà vu, ces phases d'alliage, principalement à haut taux de couverture, présentent une forte contrainte compressive : lorsque la dilution du Pd dans l'alliage augmente, on observe une augmentation de η_1 et une diminution de η_2 , ce qui est cohérent avec une diminution de contrainte. Les surfaces 4 M.C., 11x2 et 4.5 M.C., 11x2 sont différentes en raison de l'appariement de leurs rangées dans la direction [0 0 1] soit selon une reconstruction en rangées appariées soit en une reconstruction en rangées manquantes. Cependant ces reconstructions ne semblent pas avoir de conséquence importante sur les propriétés électroniques moyennes des atomes de Pd dans ces surfaces, car elles suivent la même corrélation linéaire que les autres structures.

Par contre, deux structure électroniques ne suivent pas cette corrélation : l'atome de bord de lacune dans la 5/6 et l'atome de dessus de lacune dans la 9(d)/9. Ces atomes ont une coordination plus faible que les autres Pd. Ceci a pour conséquence classique une plus faible largeur de bande (liée à la diminution des interactions moyennes) et une position moyenne de bande plus élevée.

4.3.3 Conclusion : relation à la réalité ?

La contrainte de surface a d'importantes conséquences sur les propriétés électroniques des atomes de surface : localement avec l'augmentation de la contrainte compressive, on observe une augmentation de la largeur de bande η_2 , et une diminution de la position moyenne de la bande.

Une telle modification des propriétés électroniques doit influencer l'adsorption et la réactivité des molécules sur ces surfaces [66, 67, 68, 69, 69, 70].

Un point important de cette étude est que la structure idéale épitaxiale Pd/Ni(110) dont les Pd subissent la plus forte contrainte compressive et qui a les paramètres électroniques les plus éloignés du Pd(110) est une structure instable. Toutes les structures stables que nous avons trouvées présentent une contrainte épitaxiale fortement réduite par rapport à cette surface. Les surfaces épitaxiales semblent donc être des modèles un peu trop simples pour étudier la réactivité des dépôts. Aussi, pour avoir une idée plus proche de la réalité, il faut étudier des surfaces reconstruites plus réalistes qui se trouvent faiblement contraintes. L'exemple est donné par les surfaces 4M.C. qui malgré une très faible contrainte compressive résiduelle des atomes de surface (l'écart de η_1 à la structure de Pd(110) est de 0.25 eV) présentent une réactivité caractéristique. On peut donc avoir quelques doutes sur une relation simple entre la contrainte et la réactivité, au moins dans ce cas : les propriétés électroniques moyennes de la surface ne sont plus de bons descripteurs de la réactivité.

4.4 Contrainte, alliage, changement de phase et réactivité

Le premier point important dans cette étude est de comprendre pourquoi on observe une succession de différentes phases.

4.4.1 Transition de phase

Pour les dépôts Pd/Ni(110), nous prédisons au moins trois changements de phase lors de l'augmentation du taux de couverture, avec le passage d'une phase alliage à une phase ordonnée 8(d)/9, puis passage à une phase proche de la 9/10x2. Qu'est ce qui induit ces changements de phase ?

La phase alliage à faible dépôts de Pd est très stable majoritairement grâce à la création de liaisons Pd-Ni, très fortes. L'augmentation de la quantité de Pd dans l'alliage a alors deux conséquences :

d'une part il induit une diminution du nombre moyen de liaisons Pd-Ni et d'autre part une augmentation importante de la contrainte compressive de la surface. Ces deux phénomènes déstabilisent la phase alliage. L'énergie de création de structures 9(d)/9 devient alors favorable car si cette structure possède moins de liaisons Pd-Ni, elle permet d'évacuer la majorité de la contrainte compressive des Pd de surface. Puis pour les hauts taux de couverture on observe une transition vers la 9/10x2 qui relaxe une majorité de la contrainte de surface tout en conservant l'énergie par Pd et par unité de surface de Ni maximale.

Toutes nos structures stables sont donc faiblement contraintes en moyenne. Pour l'alliage le plus contraint $\tau'=0.4$ on a $\sigma_{xx} = -0.018 \text{ eV.}\dot{\text{A}}^{-2}$, pour la 9(d)/9, $\sigma_{xx} = 0.033 \text{ eV.}\dot{\text{A}}^{-2}$ et pour la 9/10x2 σ_{xx} est compris entre 0.031 et $-0.077 \text{ eV.}\dot{\text{A}}^{-2}$.

Les moteurs des transitions de phase

Cette contrainte moyenne donne une idée uniquement sur la cellule et non localement sur un atome de surface. Pour le Pd de l'alliage $\tau'=0.4$ (qui a une cellule élémentaire non contrainte : $\sigma_{xx} = -0.018 \text{ eV}$), la distance locale de la liaison Pd-Pd est de 2.62 Å bien inférieure à la distance de 2.72 Å trouvée au chapitre I. Si on reprend le modèle du chapitre I la contrainte de surface pour un Pd maintenu à 2.62 Å est de $\sigma_{xx} = -0.076 \text{ eV.}\dot{\text{A}}^{-2}$: la contrainte locale de l'atome de Pd est supérieure à la contrainte moyenne de la cellule. En effet, le Pd est contraint en compression et le Ni de surface en tension, donc en moyenne la cellule peut être quasiment non contrainte avec des contraintes locales importantes sur chacun de ses différents atomes. Encore un fois la contrainte de cellule est une valeur moyenne sur tous les atomes de la cellule : les contraintes sur les atomes de cette cellule peuvent être très importantes sans que la contrainte de la cellule le soit. La déformation de la distance Pd-Pd est certainement un meilleur descripteur de la contrainte locale des Pd dans le cas des dépôts Pd/Ni(110). Cette déformation reste plus faible que la surface hétéroépitaxiale.

La compétition entre la formation de liaison Pd-Ni et l'augmentation de la contrainte épitaxiale semblent être les moteurs de la structuration de surface au moins dans la limite des bas taux de couverture. Ensuite, la libération de la contrainte devient le phénomène qui gouverne les surfaces pour les taux de couverture près de la monocouche. Ensuite, pour les plus hauts taux de couverture, les structures stables sont celles qui, tout en rendant possible la libération de contrainte, permettent de guérir de la présence de la lacune : une dislocation permet cette guérison tout en laissant les atomes de Pd dès la deuxième couche sans lacune.

4.4.2 Comparaison à l'expérience

Ce qui va

Lorsque l'on compare le diagramme de phase (cf. 4.18) et les résultats expérimentaux (cf. 1.1), on trouve un bon accord qualitatif. A faible taux de couverture, les expérimentateurs trouvent des structures 1x1 (LEED, diffraction X) d'une part et alliage de surface d'autre part. Si l'alliage est désordonné, la reconstruction correspondante est en $\infty \times \infty$ (sans ordre : on n'a pas de diffraction cohérente), donc une reconstruction expérimentale 1x1 est l'indication, soit que l'on voit les Ni de sous surface en site (1x1) soit des zones de Ni non alliées. Ensuite vers un taux de couverture de 1M.C., il est observé des structures 10x1. Nous trouvons des structures 9x1 stables. Pour les taux de couverture proche de 4M.C., il est trouvé expérimentalement des 10-11x2, et nous trouvons des 9-10x2 stables.

Ce qui va un peu moins bien

La théorie d'une part sous-estime toujours la taille des reconstructions dans la direction $[1 \bar{1} 0]$. D'autre part, près de 2M.C., une reconstruction 6x1 est trouvée dans 2 expériences (sur 3), alors que dans cette zone, la théorie prévoit un mélange 9(d)/9 avec de la 4ML 9/10x2, car la reconstruction 2M.C. (2.4/5) est trouvée métastable. Une partie des résultats expérimentaux est mal reproduite.

Causes

Les raisons de ce désaccord sont principalement de trois types :

D'une part le Pd est trop "gros" en DFT de 2%, par rapport à sa taille expérimentale, alors que le Ni a une taille DFT identique à la taille expérimentale. Ceci induit une contrainte plus forte dans notre modèle DFT que dans la réalité. Donc, la contrainte étant plus forte, le nombre de défauts dans les structures périodiques qui permettent cette relaxation de contrainte doit augmenter. Ceci diminue

donc la période de nos structures. C'est donc une première cause de sous-estimation de la taille de reconstruction.

D'autre part, comme nous l'avons vu dans le chapitre III, l'approximation "feuillet" limite le nombre de couches de Ni admises à relaxer. Or, la relaxation du substrat Ni est importante et à longue portée, et permet une importante relaxation supplémentaire de contrainte et favorise des structures plus grandes. Donc, nos calculs DFT, sous-estiment légèrement à la fois l'énergie des structures considérées et encore une fois la grandeur des reconstructions.

Enfin, le diagramme de phase que nous avons construit est un diagramme de phase d'équilibre. Il ne prend pas en compte les effets cinétiques, particulièrement de la croissance des couches. La température de recuit expérimentale (600K) étant modérée, les structures $2N/(N+1)$, peuvent être simplement des structures métastables du système : elles sont des intermédiaires naturels vers les dépôts 4 M.C.. Mais, du fait de la faible température le système ne trouve pas son chemin vers les 4 M.C. : les distances de diffusion des atomes de Pd nécessaires à la formation d'un 4M.C. sont très importantes si on suppose un dépôt initial de 2M.C. homogène.

Ces trois phénomènes conduisent donc, à une description partielle, mais relativement satisfaisante des dépôts Pd/Ni(110).

4.4.3 Diagramme de phase Vs réactivité

Un point intéressant est de reprendre les réactivités observées expérimentalement (voir tab. 1.1) et de les comparer à nos résultats à la fois du diagramme de phase et de la structure électronique.

Dans la zone que nous attribuons à l'alliage Pd-Ni, l'activité de la surface est multipliée par 5.5 entre le dépôt à 0 et 0.25 M.C., par 30 entre le dépôt à 0.25 et 0.5 M.C.. Si les réactivités étaient liées directement à l'activité de chaque espèce on aurait trouvé une activité de $1.4 \cdot 10^{15} \text{molécules.cm}^{-2}.\text{s}^{-1}$ pour la surface à 0.25 M.C., ce qui déjà est inférieure de moitié à ce qui a été trouvé expérimentalement. A 0.5 M.C., on aurait eu $2.4 \cdot 10^{15} \text{molécules.cm}^{-2}.\text{s}^{-1}$ ce qui est de plus d'un ordre de grandeur inférieur aux mesures expérimentales.

L'augmentation de cette activité catalytique peut être reliée à deux effets du taux de couverture : d'une part il y a augmentation de la contrainte des Pd de l'alliage avec le taux de Pd déposé, ce qui change les propriétés électroniques (à 0.25 M.C. $d_{Pd-Pd}=0.68\text{\AA}$ et à 0.5 M.C. $d_{Pd-Pd}=0.66\text{\AA}$), et d'autre part il y a augmentation du nombre de paires Pd-Pd de surface (0.07% à 0.25 M.C. et 0.25 à 0.5%). Les réactions d'hydrogénation étant des réactions mettant en oeuvre un grand nombre d'atomes, il y a un nombre minimum de deux atomes de surface mis en jeu au cours de la réaction. Les sites Pd-Pd doivent être intrinsèquement plus réactifs que les sites Pd-Ni. Après 0.5 M.C., il y a, à la fois le nombre moyen de paires Pd-Pd et la contrainte qui augmentent rapidement. Ainsi, au recouvrement limite de 0.67 M.C., le pourcentage de paires de Pd est de 44% et la distance Pd-Pd de surface tombe à 2.62\AA . Si la réactivité augmente avec la contrainte et le nombre de paires Pd-Pd, on s'attend à avoir un maximum de l'activité catalytique au taux de couverture critique pour l'alliage. Cependant, expérimentalement la précision sur les taux de couverture est au maximum de 0.1 M.C., ce qui rend difficile une étude précise.

Expérimentalement, on observe une diminution de l'activité catalytique à la monocouche de 30%. Ce fait apparaît étonnant au premier regard car l'on avait observé une augmentation d'activité initiale avec le taux de couverture et on s'attendrait plus à un effet de saturation. Cependant, à 1 M.C. la structure stable est la structure à défaut comblé, qui est une structure plus faiblement contrainte que l'alliage limite. Donc, cette phase n'a pas de raison d'avoir une réactivité en rapport avec celle des taux de couverture plus bas.

Enfin, pour les taux de couverture autour de 4 M.C., l'activité est multipliée par 3 par rapport à la monocouche. Or ce taux de couverture correspond aux structures 10×2 qui sont des surfaces appariées faiblement contraintes. La raison de l'importante réactivité de ces surfaces ne peut pas être directement la contrainte épitaxiale car ce sont les surfaces Pd/Ni(110) les moins contraintes. Par contre leur structure de surface et leur structure électronique particulières avec un pic de LDOS près du niveau de Fermi laissent penser qu'un autre phénomène est responsable de cette réactivité très spéciale.

Les structures près de 4 M.C. présentent le maximum de l'activité catalytique et une structure de surface particulière. Aussi, il est nécessaire de leur consacrer une étude spécifique, d'une part pour valider leur structure complexe et d'autre part comprendre leur réactivité.

4.5 Annexe

Article accepté pour publication dans Phys. Rev. B. :

PROOF COPY [BB8309] 089131PRB

PHYSICAL REVIEW B, VOLUME 64, 0754XX

Surface phase stability diagram for Pd deposits on Ni(110): A first-principles theoretical study

J.-S. Filhol, D. Simon, and P. Sautet

*Laboratoire de Chimie Théorique et des Matériaux Hybrides, École Normale Supérieure de Lyon,**46 Allée d'Italie, 69364 Lyon Cedex 07, France**and Institut de Recherches sur la Catalyse, CNRS, 2 avenue A. Einstein, 69626 Villeurbanne Cedex, France*

(Received 23 February 2001)

Different surface structures of Pd deposits on Ni(110), from alloys to ordered phases, in a range between 0.125 monolayer and near 4 monolayers, have been studied using density functional calculations. The main feature of these deposits is the stress exerted by the Ni substrate on the Pd atoms, due to the size difference between the two metals. The surface phase stability diagram has been constructed, allowing to find the most stable surface structures at a given coverage. At low coverage (≤ 0.7 monolayer), the disordered alloy phase is found to be stable. Then, at higher coverage, ordered surface structures are stable, and a mixing of some of them can coexist in some ranges. Between 0.7 and 1 monolayer, the surface presents an equilibrium between the alloy phase (containing 70% of Pd atoms) and a 1 monolayer phase. In the 1–4 monolayers range, the equilibrium is set up between the two extreme phases: 1 monolayer and 4 monolayers. These deposits show a peculiar structure, in which a periodical Pd vacancy at the Ni-Pd interface ensures the release of the stress and induces a heteroepitaxial dislocation. The stability of these structures versus the coverage is discussed as a competition between surface alloying and surface stress. Finally, the electronic structure of these phases is studied and appears to be closely linked to the surface strain of the Pd deposit, even for the alloy phases. These bimetallic surfaces reveal a wide range of local density of states, simply by changing the Pd coverage. Then, the possibility to tune the specific catalytic properties of these deposits is discussed.

DOI: 10.1103/PhysRevB.64.0754XX

PACS number(s): 68.35.Bs, 68.35.Md, 73.20.At

I. INTRODUCTION

Bimetallic surfaces have already been widely investigated.¹ However, there still is a great deal of interest for these compounds that show many particular properties and interesting behaviors from catalysis to information storage. The reactivity of metal catalysts, for example, can be modified by depositing the active metal on another metallic substrate, with different geometric or electronic properties. In particular, deposits of Pd on Ni(110) have shown an enhancement of the catalytic activity for the partial hydrogenation of butadiene, with an increase of two orders of magnitude for moderately annealed four-layer thick systems compared to the pure Ni or Pd surfaces.^{2–6} Moreover, the excellent selectivity of Pd for the hydrogenation of a single insaturation of the two double-bond butadiene molecule is kept.

A key point for the deposits is the difference in size between the two metals. In the case of Pd on Ni(110), the misfit is close to 10%, the bulk diameter of Pd (2.75 Å) being larger than that of Ni (2.49 Å). (Low-energy electron diffraction), (LEED) scanning tunneling microscopy (STM) and x-ray diffraction have shown that the deposit of Pd on Ni(110) is not pseudoepitaxial, but that the compressive stress in the layers is released by the formation of complex reconstructions, which depend on the Pd coverage.^{7,8} A different behavior is observed in the two inequivalent directions of the Ni(110) substrate, with a long periodicity (6 to 11 times that of the Ni substrate as a function of Pd coverage) in the direction along the close-packed $[1\bar{1}0]$ rows, and a simple or double periodicity perpendicular to the rows ($[100]$ direction). The complexity of these deposits and the dependence of the surface reconstruction with the coverage, make

the complete experimental determination of the surface structures difficult. These deposits are characterized by a certain polymorphism and several types of domains can compete on the surface. The potential coexistence of phases makes the experimental or theoretical analysis of the structure even more difficult. However, the detailed understanding of the catalytic reactivity of these deposits requires a precise knowledge of the stable surface structures as a function of Pd coverage. The simple hard sphere model that was used previously⁸ cannot be directly applied to these systems, due to the important geometric misfit between Pd and Ni, and more precise simulation techniques need to be involved. Metal alloys and deposits have already been the subject of several theoretical studies.^{9–15}

Surface stress and alloy effects are the factors that have been pushed forward in order to explain the change in electronic structure and chemical reactivity. Models for the quantum calculations are simple pseudoepitaxial systems. However, the relaxation of the stress in these deposits can create, as seen from the experiments, new surface structures with unusual atomic coordinations, which in turn could be a key explanation for the specific reactivity. Hence a systematic analysis of the energy and structure of the various phases as a function of coverage can give important insights in the respective role of residual stress or specific atomic structure for the catalytic activity of these deposits. This is our aim in this paper for the case of deposits of Pd on Ni(110) and in a range of coverage between 0 and 4 monolayers (ML). After a brief description of the calculation method (Sec. II), the optimal structures are presented in Sec. III. The associated energies are then gathered in a surface phase stability diagram (Sec. IV). The obtained structures with various sizes of re-

construction will be associated with their electronic properties, in relation with their potential reactivity (Sec. V).

II. CALCULATION METHOD AND COMPUTATIONAL CONDITIONS

Pd-Ni surfaces are represented by periodic slabs. These slabs are repeated in a super-cell geometry with at least 8 Å of vacuum between them. The Ni substrate is made of 5 layers. The repetition vector in the $[1\bar{1}0]$ direction is $\Lambda d_{\text{Ni-Ni(Bulk)}}$, where $\Lambda = 1-11$ and $d_{\text{Ni-Ni(Bulk)}}$ is the Ni-Ni distance in the bulk. The calculations were performed using the plane-wave density-functional code (DFT) code VASP^{16,17} with Vanderbilt ultrasoft pseudopotentials^{18,19} for both Pd and Ni. The exchange-correlation energy and potential are described by the generalized gradient approximation [Perdew-Wang 91 (Ref. 20)]. The comparison of systems with large variations of the cell parameters imposes a high accuracy in the k -space integration. A Monkhorst-Pack mesh of $18 \times 9 \times 1$ was used for $\Lambda = 1$ and the k -point sampling density in the reciprocal space was maintained as constant as possible with the size increase of the supercell at least for the $\Lambda \times 1$ structures. For the 11×2 structures (corresponding to a Pd deposit around 4 ML), a Monkhorst-Pack mesh of $1 \times 3 \times 1$ was used: the k -point sampling density is then lower, due to the size of these systems that are composed with 190 atoms. However, the geometric structure is still converged with these conditions and the energy allows comparisons with other related systems with an accuracy of 25 meV/Pd atom, which is considered as sufficient for our purpose.

The structures that we have investigated are mainly induced by the stress that arises from the difference in size between the Ni substrate and the Pd adsorbate. However, in our calculations, the optimized Pd bulk diameter happens to be a little larger (2.80 Å in bulk calculation) than in reality (2.75 Å). This is mainly due to the approximated exchange-correlation functional used in the DFT approach. Hence, as the bulk calculated Ni-Ni distance is the same as experimentally (2.496 Å versus 2.491 Å, respectively), the epitaxial stress to which the Pd atoms are submitted, is slightly stronger in the calculated than in the true surface. As we shall see, a defect in the surface structures is assumed to allow the stress release inducing periodical structures. Consequently, as more stress should induce more defects, we expect that the calculated periodical reconstructions are characterized by a frequency of defects slightly larger than what can be found experimentally.

III. Pd/Ni(110) SURFACE STRUCTURES

The calculated structures for the deposits of Pd on Ni(110) will be presented in this section, starting from low coverage structures [1 monolayer (ML) and less] and going to thicker layers up to 4 ML.

A. Low-coverage structures

1. The epitaxial deposit

The perfect epitaxial monolayer of Pd/Ni(110) is used as an energy reference for the Pd adsorption energy. It corre-

sponds to a 1 monolayer coverage. The choice of a two-dimensional (2D) growth for this deposit is justified by the calculation of the adsorption energy of a Pd atom on Ni(110), as compared to the energy of a Pd atom in Pd bulk. The former is 220 meV more stable than the latter, so the formation of islands of bulklike Pd is not favored and the growth occurs in a Franck-van der Merwe mode.

This structure is obviously highly stressed since the Pd atoms are submitted to the Ni parameter, 2.49 Å. The stress is compressive, and we have shown in a previous work⁹ that it could be relaxed in an ideal way by increasing the Pd-Pd distance to 2.72 Å. The energy associated with this stress relaxation has been estimated to 90 meV by Pd atom. Therefore, the epitaxial deposit is certainly unstable and should undergo a reconstruction to minimize the energy of the system. Two possible ways to relax this kind of surface have been investigated. The first one is the formation of a surface alloy, and the second is the development of periodic vacancies.

2. Surface alloy

As a solid solution is obtained at any composition in a bulk Pd-Ni alloy, the formation of a surface alloy can be expected from a Pd deposit on Ni(110). We have studied surface Pd-Ni alloys formed from Pd deposits associated with various coverage between 0.1 monolayer and 1 monolayer. This allows us to calculate the formation energy of an alloyed surface layer with a composition ranging from a diluted Pd solution to an epitaxial Pd monolayer. Because of the use of a periodical DFT code, we can only study ordered alloys [Fig. 1(a)], but, by using large cells with low symmetry, the case of unordered surface alloys can be approached. In order to compare the energy of the surface alloys of different compositions, we calculate the energy associated with an equilibrium between a purely epitaxial Pd/Ni(110), surrounded by a naked Ni(110) surface, and the alloyed surface. Figure 1(b) depicts the energy, by Pd atom, for this equilibrium, versus the Pd coverage. First, at low coverage (0.1–0.3 monolayer), the alloy is very stable, with a stability of nearly 150 meV by Pd atom, as compared to the epitaxial surface. For a higher coverage, the energy by Pd atom increases, but the surface alloy remains more stable than the epitaxial structure in any case.

At this point, in order to study the ordering of these alloy phases, it is important to test the variation of the energy with the distance between the Pd atoms in the alloy configuration. We can calculate the evolution of the energy of a given slab containing two Pd atoms, when the relative position of these two Pd atoms is changed in the elementary cell. For example, in a 8×1 cell with 2 Pd atoms, the system with two neighboring Pd atoms is only destabilized by 30 meV compared to a cell with Pd atoms at a distance of 10 Å. Then, at a given coverage the energy change of different configurations of the alloy is estimated to a few tenth of meV, only.

The low-coverage calculations have shown that alloying, which tends to create Pd-Ni bonds, seems to be very favored. This contrasts with the fact, just shown above, that the relative position of Pd atoms in the surface, and hence the number of Pd-Ni bonds, does not significantly change the energy.

PROOF COPY [BB8309] 089131PRB

SURFACE PHASE STABILITY DIAGRAM FOR Pd ...

PHYSICAL REVIEW B 64 0754XX

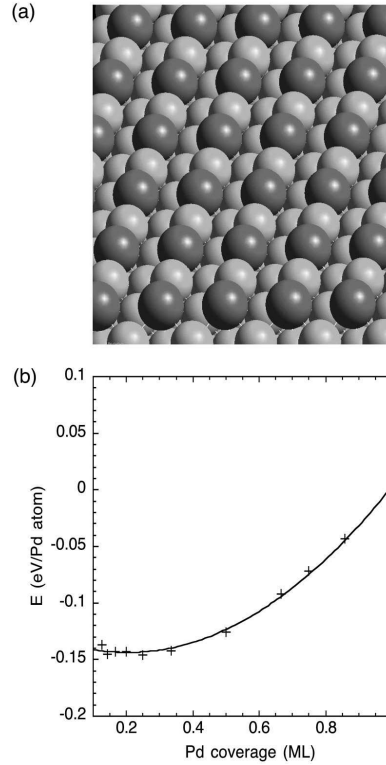


FIG. 1. Surface alloy for Pd on Ni(110). (a) Surface view of an ordered configuration for a Pd coverage of 0.5 ML. The Pd atom is indicated by a dark ball, while the Ni atom is shown as a smaller light ball. (b) Energy (eV per Pd atom) vs Pd coverage. The limiting structure for a coverage of 1 ML is the epitaxial deposit, and it is the energy reference.

So, something must counteract the creation of Pd-Ni bonds to explain this small energy dependence of the relative Pd position. A good candidate is the stress release linked with the difference of size between Pd and Ni. This phenomenon can be demonstrated on the example of a 4×1 alloy cell with two Pd atoms by comparison of the two following sequences: the alternating sequence Pd-Ni-Pd-Ni and the paired sequence Pd-Pd-Ni-Ni. The energy difference between these two cells is small (around 25 meV) as found previously for the larger 8×1 cell. The alternating sequence is constrained by symmetry, having all its surface atoms on epitaxial sites: it cannot release the stress. However, there are four surface Pd-Ni bonds by unit cell. In contrast, the paired sequence cell has only two surface Pd-Ni bonds but the surface atom can laterally relax to partially decrease the stress: the Pd-Pd distance increases to 2.66 Å, and the Ni-Ni distance decreases to 2.36 Å.

In order to detail the influence of relaxation on the surface energy, we have then calculated the energy of a paired se-

TABLE I. Evolution of the Pd-Pd distance in a Pd₂ pair embedded in a Pd-Ni alloy surface, as a function of the composition of the surface.

Surface Pd Ratio	Pd-Pd distance (Å)
0.25	2.68
0.50	2.66
0.66	2.62
0.75	2.58
0.86	2.54
1.00	2.50

quence, but with all the surface atoms maintained in their epitaxial sites. In a first approximation, this allows us to estimate the creation enthalpy of two Pd-Ni bonds (starting from a Pd-Pd and a Ni-Ni bonds), at a frozen geometry: we find a value of 145 meV. Additionally, the stress energy release for the two Pd of the relaxed paired sequence can be estimated to 120 meV, which leads to the small energy difference (of only 25 meV) between these two configurations.

We can hence clearly see that the weak mixing enthalpy between Pd and Ni in these surface alloys is directly linked to the near cancellation between the Pd-Ni bond formation energy (which favors the mixing) and the surface stress release (which favors the segregation) in Pd islands with larger distance between Pd atoms and Ni islands with shorter Ni-Ni distances (the surface atoms tend to be under tensile stress.^{21,22})

Furthermore, at a temperature of 600 K, which is the annealing temperature for these systems, the mixing entropy of a disordered surface alloy gives a typical stabilization of 70 meV by Pd atom. Then, the free energy gain associated with the mixing entropy at a coverage of 0.25 ML is larger than the loss of enthalpy linked with the access of less stable configurations with closer Pd atoms. Hence, we expect a disordered surface alloy.

If the alloy is stable at low coverage, it is rapidly destabilized when reaching the 1 ML situation. In the dilute case, the particular stability from the alloy structure can be associated, on one hand, with the creation of Pd-Ni bonds that appear to be energetically favored, and on the other hand, with the fact that nearly all the Pd stress can be released in many surface Ni atoms that elastically absorb this stress. Two effects concur to destabilize the alloy at a coverage larger than 0.5 ML. First, the average number of Pd-Ni bonds decreases with the coverage. Second, the release of the compressive stress for the Pd atom is reduced. This can be illustrated from the variation of the Pd-Pd distance in a surface pair, when the Pd coverage is changed. Compared to the epitaxial situation, the Pd-Pd distance is strongly increased in low Pd coverage alloys, while the stress released is rapidly hindered for higher coverages (Table I).

3. Vacancy structure

In a previous Letter, we have studied the case of periodical vacancy formation in the deposit.⁹ This family of structures is obtained from the 1 ML epitaxial situation by remov-

0754XX-3

PROOF COPY [BB8309] 089131PRB

PROOF COPY [BB8309] 089131PRB

J. S. FILHOL, D. SIMON, AND P. SAUTET

PHYSICAL REVIEW B 64 0754XX

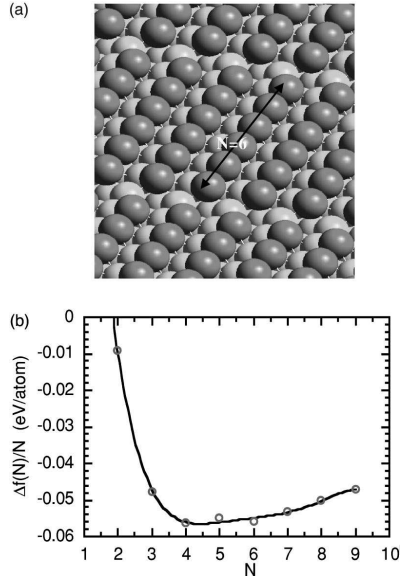


FIG. 2. Stress release with periodic vacancies in the Pd overlayer: (a) surface view for 6 Pd atoms on 7 Ni substrate atoms; (b) energy (eV per Pd atom) vs the number of Pd atoms N between vacancies. The energy reference is the epitaxial monolayer deposit.

ing periodically one Pd atom from the adlayer, in the $[1\bar{1}0]$ direction. So, N atoms remain in the adlayer and the periodicity of the structure in the $[1\bar{1}0]$ direction corresponds to $(N+1)$ Ni atoms in the substrate. The structure had been called $N/(N+1)$, with N varying between 2 and 9. Figure 2(a) shows the vacancy obtained in a 6/7 structure.

Concerning the stability of these structures, the main results are recalled below. The adsorption energies of the $N/(N+1)$ structures are presented in Fig. 2(b), as a function of the number N of Pd atoms. This curve presents a minimum around $N=4-6$ corresponding to an average Pd adsorption energy of 56 meV/atom. The shape of this curve was discussed as coming from a competition between three main contributions:⁹ the vacancy creation energy that results from a Pd-Pd bond breaking, the stress release energy that comes from the fact that the Pd-Pd distances relax and increase as compared to the epitaxial situation, and, finally, the epitaxial contribution due to the displacement of the Pd out of their Ni-epitaxial sites.

In the $[001]$ direction, there is a correlation between the Pd rows that could explain why, at low coverage, ordered periodical structures are observed by STM. For a 7×2 cell, with a vacancy in each of its two $[1\bar{1}0]$ rows, we have calculated the energy as a function of the number of sites separating the two vacancies. Figure 3(a) illustrates a case with two in-phase vacancies (rows A and B), and a case with a separation of two sites between the vacancies (rows B and C). The energy [Fig. 3(b)] is minimum when the vacancy are

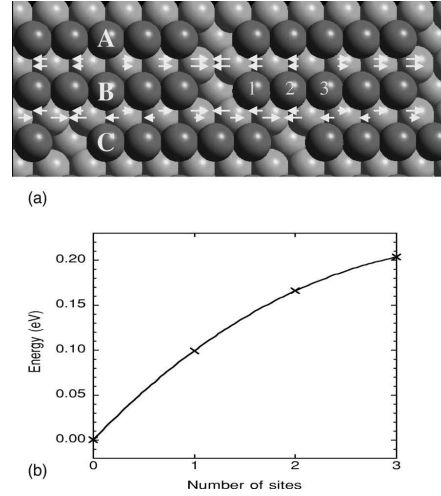


FIG. 3. Registry of vacancies in the direction perpendicular to the rows: (a) surface view of an example of possible separations between vacancies on adjacent rows; the arrows indicated the in-phase (favorable) or out-of-phase (unfavorable) relaxation of the substrate Ni atoms; (b) surface energy (eV) vs number of sites between vacancies.

in-phase and increases strongly with the vacancies separation: the energy increase is about 200 meV for a distance of three sites between the vacancies, compared to the in-phase situation (0 sites). This effect explains why all the vacancies tend to be in-phase, therefore inducing a $N \times 1$ reconstruction. This curve can be explained by taking into account the underlayer Ni substrate. The Pd atoms at the end of the Pd island exert forces on the underlying Ni atoms so that they move in the direction that reduces the cost of the epitaxial energy. When the vacancies are in-phase, the Ni atoms which are shared by the two rows are pushed in the same direction, as shown in the case of the Ni underlayer between rows A and B [see white arrows in Fig. 3(a)]. In contrast, as illustrated by the white arrows between rows B and C, the two sets of forces coming from the B row, and from the C row are shifted and on most of the Ni atoms the forces have opposite directions. So, when the vacancies are out of phase, the underlying Ni atoms are pushed in opposite directions and cannot move. This local stress increases the energy. So, the peculiar reconstruction of this family of $N/(N+1)$ structures appears to be driven by the relaxation of stress, both in the $[1\bar{1}0]$ and the $[001]$ directions.

4. Reaching the 1 monolayer structure

Within this stress release mechanism by vacancy formation, the coverage is always lower than one. It is, however, possible to reach the monolayer in a similar reconstruction if on a $N/(N+1)$ structure, one additional Pd atom is added covering a site between two adjacent vacancies [Fig. 4(a)]. This adatom looks like the starting point of a second layer

0754XX-4

PROOF COPY [BB8309] 089131PRB

PROOF COPY [BB8309] 089131PRB

SURFACE PHASE STABILITY DIAGRAM FOR Pd ...

PHYSICAL REVIEW B 64 0754XX

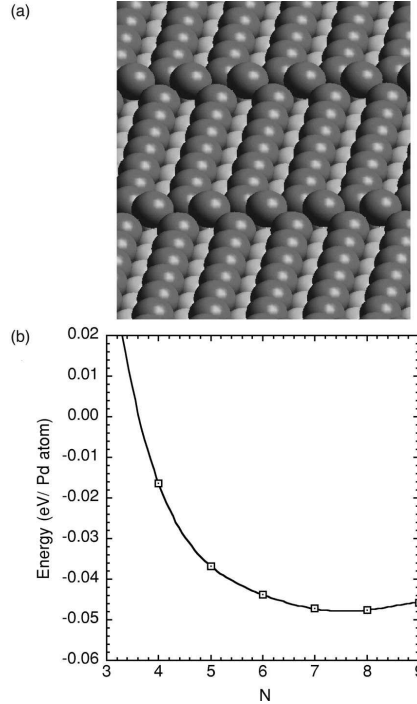


FIG. 4. 1 ML coverage: stress release by formation of a defect in the Pd overlayer: (a) surface view; (b) energy (eV per Pd atom) as a function of the number of Pd atoms separating the defects. The energy reference is the epitaxial monolayer deposit.

over a defective first layer. This set of periodical structures is called $(N+1)(d)/(N+1)$, where $(N+1)$ corresponds to the number of Ni epitaxial sites by unit cell as well as the number of deposited Pd atoms, making up a defect (d) monolayer.

For this $(N+1)(d)/(N+1)$ family, the energy curve, versus N , is depicted in Fig. 4(b). It presents the same shape as the $N/(N+1)$ structure energy behavior [Fig. 2(b)], the main feature being a shift in the minimum position. The optimum period is around $N=8$, with an energy of -48 meV by Pd atom. Therefore, in these $(N+1)(d)/(N+1)$ structures, the Pd atoms appear to be nearly as stable as the $N/(N+1)$ structure, despite the Pd atom on top of the vacancies. What is the energy contribution of this peculiar adatom? The computation of the adsorption energy of one Pd on a $N/(N+1)$ structure, giving a $(N+1)(d)/(N+1)$ structure, is presented in Fig. 5. The adsorption energy becomes more and more favorable as N increases. This behavior can be related to the vacancy size of the underlying $N/(N+1)$ structure. As N increases the vacancy length is decreasing, and the adsorption of the adatom becomes more stable, by optimizing the Pd-Pd and Pd-Ni bond distance. The balance between this adsorption energy and the energy behavior of the $N/(N$

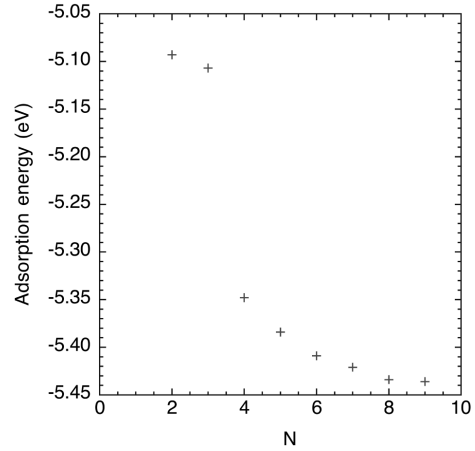


FIG. 5. From the vacancy to the defect structure: adsorption energy (eV) of a Pd atom on a $N/(N+1)$ structure, vs N .

$+1)$ structure versus N induces an increase of the optimal cell period. We can conclude that the $(N+1)(d)/(N+1)$ structures are stable, since they keep much of the stress release of the $N/(N+1)$ Pd islands, while the Pd adatom brings a compensation to the bond loss associated to the vacancy formation.

This $(N+1)(d)/(N+1)$ family is intrinsically less stable than the $N/(N+1)$ structure, but it can accommodate more Pd by unit cell than the $N/(N+1)$. Its absolute stability will be discussed in the phase diagram section.

B. High-coverage structures

In order to hint for surfaces that are experimentally more active for catalysis, we have studied other families of structures at higher coverages (2–4 monolayers).

1. 2 monolayer structure

The more obvious way to get a stable higher-coverage structure is to start from the $(N+1)(d)/(N+1)$ structure and build up a second layer of N Pd including the adatom previously mentioned. This family has a coverage close to 2 ML [$2N/(N+1)$], where $N+1$ is the number of Ni sites] and is illustrated in Fig. 6(a), in the case of $N=6$. The optimization of the structure shows that the second Pd layer presents a periodical undulation, but without any vacancy. This kind of structure can be seen as a starting corner dislocation that allows the transition between the underlayer of $(N+1)$ Ni atoms and the sublayer of N Pd atoms. Dislocations on heteroepitaxial deposits have been observed in many systems.^{23–26} The top Pd atoms are then close to their optimal parameter (2.75 Å) and the stress can be considered as mainly released from the creation of this array of dislocations. The energy behavior of this 2 ML family, versus the number N of surface Pd, has still the same shape as in the two previous structures [Fig. 6(b)]. The energy by Pd atom

0754XX-5

PROOF COPY [BB8309] 089131PRB

PROOF COPY [BB8309] 089131PRB

J. S. FILHOL, D. SIMON, AND P. SAUTET

PHYSICAL REVIEW B 64 0754XX

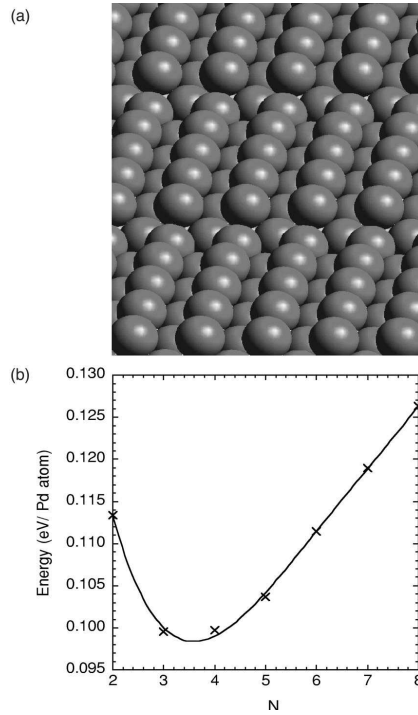


FIG. 6. 2 ML deposit structure with vacancies in the first layer: (a) surface view; (b) energy vs N (number of Pd atoms in the first layer separating the vacancies). The energy reference is the epitaxial monolayer deposit.

curve presents a minimum for N around 4. With our energy reference, the minimum energy is 0.1 eV less stable than the purely epitaxial surface at 1 ML coverage. Then, the adsorption energy is weaker than that of the Pd monolayer. We have also tried to find a $\Lambda \times 2$ reconstruction for this coverage, but none was found to be stable.

2. 4 monolayer structures

The optimal catalytic activity is obtained for deposits around 4 ML. Therefore, we studied structures that come from the growth of the previous 2 ML structure, just by filling two more layers. The final coverage corresponds to $4N$ Pd atoms over $N+1$ Ni sites, with the dislocative vacancy in the first layer [Fig. 7(a)]. Experimentally,^{7,8} the surface was found to be reconstructed in a $\Lambda \times 2$ way ($\Lambda=9-10$). So, in order to investigate this behavior, we have computed $(N+1) \times 2$ cells, but, because of the large size of the cell, the calculation of all the members of this family was not possible: the 11×2 structure needs an unit cell with 190 atoms and 1900 electrons, which is very large in terms of computing time. Therefore, we have only studied the 7×2 (Fig. 7), 11×2 (Fig. 8), and the 1×2 epitaxial 4 ML surfaces. The

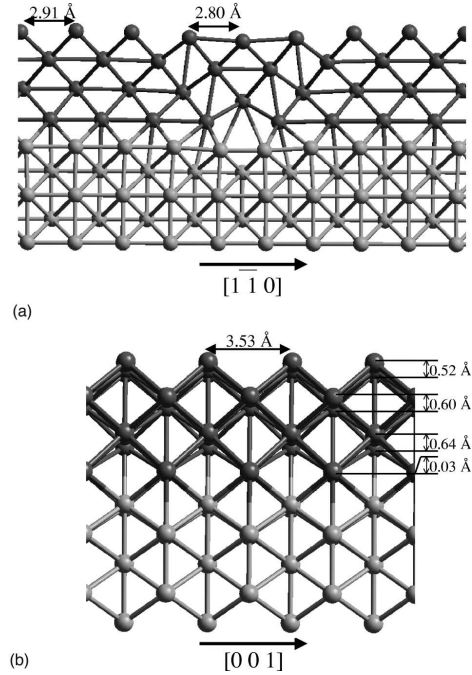


FIG. 7. 4 ML deposit structure with an array of corner dislocations at the interface: 7×1 reconstruction: (a) view along the $[1\bar{1}0]$ direction (5 Ni substrate layers are shown in light balls); (b) view along the $[001]$ direction: no pairing present.

7×2 structure converges to an island aggregation in the $[1\bar{1}0]$ direction [Fig. 7(a)], with no pairing in the $[001]$ direction and a geometry converging toward a 7×1 structure [Fig. 7(b)]. In the vicinity of the vacancy, there is a large buckling in the the Pd second layer, and the influence of the dislocation propagates up to the surface layer. With this short separation between dislocations, the resulting Pd-Pd distance is large (up to 2.91 Å) and the initial compressive stress in the epitaxial system is overcompensated.

The 11×2 structure is much more ordered and shows two kinds of perpendicular reconstructions. The first one, in the $[1\bar{1}0]$ direction [Fig. 8(a)], can again be seen as a dislocation. Compared to the previous structure, the dislocation is much more localized at the interface and the ordered structure more or less recovered already in the second Pd layer, in the $[1\bar{1}0]$ direction. The Pd-Pd distance along the row at the surface ranges between 2.73 and 2.75 Å, close to the optimal Pd diameter at surface.⁹ This structure shows a second reconstruction, in the $[001]$ direction [Fig. 8(b)], which has a pairing and buckling structure. Such a pairing reconstruction was shown to be unstable for a pure Pd(110) surface²⁷ and is specific of these deposits on Ni(110). At the surface new Pd-Pd bonds are formed between adjacent rows, while the distance between Pd neighbors in the first and third layer is

0754XX-6

PROOF COPY [BB8309] 089131PRB

PROOF COPY [BB8309] 089131PRB

SURFACE PHASE STABILITY DIAGRAM FOR Pd ...

PHYSICAL REVIEW B 64 0754XX

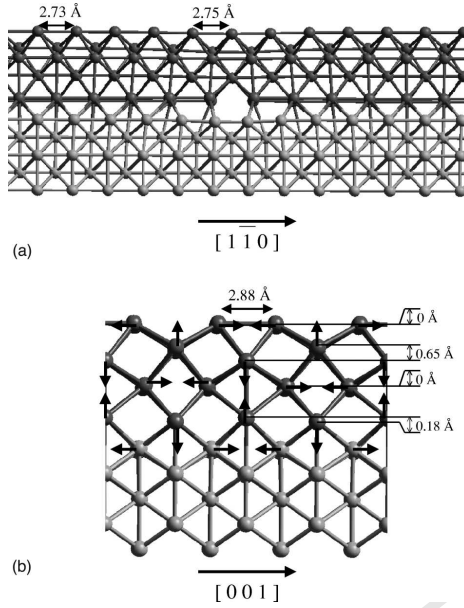


FIG. 8. 4 ML deposit structure with an array of corner dislocations at the interface: 11×2 reconstruction: (a) view along the $[1\bar{1}0]$ direction; (b) view along the $[001]$ direction. Displacements for the pairing reconstruction are indicated by arrows.

increased. Moreover, the detailed structure and behavior of these surfaces was compared, with very good agreement, to experimental results.²⁸

IV. PHASE STABILITY DIAGRAM

In the previous section, we have shown that many locally stable structures can exist for the Pd/Ni(110) surfaces. The question that needs now to be clarified is to classify the stability of all structures and to extract some phase stability diagram as a function of the Pd coverage.

A. Comparison between structures

In order to build the phase stability diagram we define

$$\tau = \frac{N}{S} \quad (1)$$

where τ is the mean coverage of a total of N Pd atoms deposited on S epitaxial site of a Ni surface. If two different structures 1 and 2 coexist at the surface, the local coverage, τ_1 and τ_2 are defined by

$$\tau_i = \frac{N_i}{S_i} \quad (i=1,2) \quad (2)$$

where N_i and S_i are, respectively, the number of Pd atoms and of epitaxial sites in the unit cell of the considered struc-

ture i . If n_1 and n_2 are the number of unit cells of the structures 1 and 2, respectively, we get the following equations, from the conservation of the Pd atoms and of the number of epitaxial sites:

$$n_1 = \frac{N_2 S - S_2 N}{S_1 N_2 - S_2 N_1} \quad (3)$$

and analogously for n_2 .

So, when a surface with a mean Pd coverage of τ dissociates into two phases formed by structures 1 and 2 that have a coverage rate τ_1 and τ_2 and a Pd adsorption energy E_1 and E_2 respectively, the average adsorption energy \bar{E} of Pd atoms on this the surface is given by

$$\tau \bar{E} = \frac{\tau - \tau_2}{\tau_1 - \tau_2} \tau_1 E_1 + \frac{\tau - \tau_1}{\tau_2 - \tau_1} \tau_2 E_2. \quad (4)$$

Therefore, the relevant energy variable appears to be $\tau \bar{E}$ for describing the phase stability diagram. This is the average adsorption energy of Pd atoms by Ni sites and the most stable surface minimizes this energy.

This relation can be modified using an homomorphic transformation. Let us define the reduced coverage

$$\tau'_i = \frac{\tau_i}{1 + \tau_i}. \quad (5)$$

Then, we get

$$\tau' \bar{E} = \frac{\tau' - \tau'_2}{\tau'_1 - \tau'_2} \tau'_1 E_1 + \frac{\tau' - \tau'_1}{\tau'_2 - \tau'_1} \tau'_2 E_2. \quad (6)$$

This transformation induces a change of scale: as the coverage τ is varying between 0 and ∞ , the reduced coverage τ' has a range between 0 and 1.

Then, we express the reduced energy $\tau' \bar{E}$ of all our structure versus their reduced coverage τ' . In this representation, the stable structures are associated with the convex envelope of the whole set of curves. When the curve of a family constitutes the convex envelope, it means that these structures are stable. In contrast, when the convex envelope is created from a straight line between two structures, the surface composition is a mixing of these two structures. In that case, the lever rule gives the proportion of the two structures by the relative position of the total reduced coverage on the line.

B. Entropy

To get the proper phase stability diagram at temperatures over 0 K, we have to take into account the entropy as part of the free energy. But, for condensed matter, entropy is always quite difficult to extract completely from calculations. So, in this article, we just consider the mixing entropy: since the surfaces presented are analogous, with Pd deposited on the same substrate of Ni, the vibrational entropy is expected to behave similarly for all them and can be neglected for comparisons.

0754XX-7

PROOF COPY [BB8309] 089131PRB

PROOF COPY [BB8309] 089131PRB

J. S. FILHOL, D. SIMON, AND P. SAUTET

PHYSICAL REVIEW B 64 0754XX

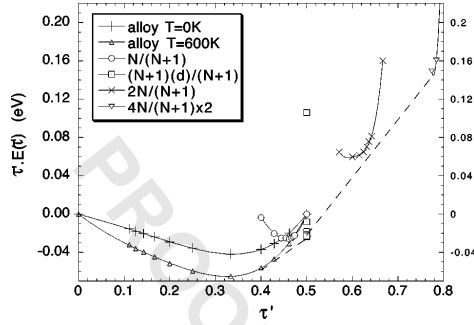


FIG. 9. Phase stability diagram showing the reduced energy $\tau' E(\tau')$ (eV) vs the reduced coverage τ' (see text for definition) for several families of deposit structures: surface alloys with (up triangles) and without (plus) mixing entropy contribution, vacancy structure (circles), defect structure (squares), 2 ML (crosses), and 4 ML (down triangles) structures with an array of dislocations at the interface. The dashed line forms the convex envelope of these energy curves. The energy reference is the epitaxial monolayer deposit.

The mixing entropy is large for the alloy phase, that we consider to be unordered. To express this entropy (by Pd atom) we use the classical canonical expression for alloys:

$$\Delta S = k_B \frac{\tau' - 1}{\tau'} \left[\frac{\tau'}{1 - \tau'} \ln \left(\frac{\tau'}{1 - \tau'} \right) + \frac{1 - 2\tau'}{1 - \tau'} \ln \left(\frac{1 - 2\tau'}{1 - \tau'} \right) \right], \quad (7)$$

where ΔS is the mixing entropy by Pd atom on the surface and k_B the Boltzmann constant. We transform this expression to get the reduced entropy:

$$\tau' \Delta S = k_B [(1 - \tau') \ln(1 - \tau') - \tau' \ln(\tau') - (1 - 2\tau') \times \ln(1 - 2\tau')], \quad (8)$$

where $\tau' \Delta S$ is the reduced mixing entropy by the Pd atom and τ' is the reduced coverage. All the other structures we have studied in this article are highly ordered, so their mixing entropy is considered as negligible.

C. Stability of these structures

Figure 9 presents the phase stability diagram for the deposits of Pd on Ni(110) surfaces, showing the reduced energy as a function of the reduced coverage. At low coverage, the stable structures are the alloyed surfaces. At 600 K, this structure is stable between $\tau' = 0-0.4$, and even at 0 K, without the stabilization due to the mixing entropy, it appears to be stable as far as $\tau' = 0.38$. Between $\tau' = 0.4$ and 0.5, the stability curve is a convex envelope, which means that the surface is formed by the coexistence of two phases: the surface alloy, with a composition $\tau' = 0.4$, and the 1 ML structure ($\tau' = 0.5$), described in Sec. III A 4, the most stable within this family being the $8(d)/8$ surface. The vacancy structure, $N/(N+1)$, appears to be unstable: it dissociates

into the $8(d)/8$ structure and the alloy surface of composition $\tau' = 0.4$. At τ' above 0.5, the phase stability diagram presents another envelop between the $8(d)/8$ structure and a 4 ML surface. From a quadratic fit with the calculated 7×2 , 11×2 , and 1×2 structures, the most stable 4 ML structures can be assigned to 9×2 or 10×2 surfaces, which correspond respectively to τ' around 0.78. So, the surface should present a mixing between the 1 ML and 4 ML structures. Between these two limit structures, the phase stability diagram shows that the 2 ML surface is less stable than the mixing. Nevertheless, some other possibilities could be investigated: for example, the structures around 3 ML ($\tau' = 0.75$) might happen to be stable and then induce other mixing lines. However, the shape of our phase stability diagram should not be strongly modified.

To summarize, in this phase stability diagram, three kinds of stable structures appear: the family of surface alloys, up to $\tau' = 0.4$, the 1 ML defect structure [$8(d)/8$] and the 4 ML structure, with a 9×2 or 10×2 reconstruction. It must be emphasized that these stable structures are not necessarily those that have the strongest Pd atomic adsorption energy, since the total energy of the surface per unit area takes into account the number of Pd atoms on the surface. For instance, the alloy surface at $\tau' > 0.4$ still has a Pd adsorption energy larger than that of the 1 ML structure, but a better energy compromise is found by disproportionating in the $\tau' = 0.4$ and the 1 ML, $\tau' = 0.5$ structures. These two limits allow the minimization of the average energy by Ni surface area. Similarly, the adsorption energy of the Pd atoms on the $N/(N+1)$ structure is larger [Fig. 2(b)] than that of the Pd atoms on the $8(d)/8$, 1 ML, surface. But, the latter can accommodate more Pd atoms than the former, for the same Ni surface area, then, it minimizes the total energy of the surface.

V. DISCUSSION: VARIATION OF ELECTRONIC PROPERTIES

As shown in the previous section, the deposits of Pd on Ni(110) surfaces present a large diversity of structures as a function of the coverage. Surface phase transitions occur, changing the composition and the geometrical aspect of the top layer of Pd atoms. Can we relate these structural variations with the catalytic activity and selectivity of the surface? Actually, this investigation needs a specific study of the adsorption and reactivity phenomena induced by these peculiar surfaces. Nevertheless, assuming, as is usually done, that the adsorption and the reactivity are mainly related to the electronic structure of the metal surface, it is important to understand the electronic features of the surface structures that we have emphasized from our phase stability analysis. This can be done by using the local density of states (LDOS) associated with the various Pd atoms of the considered surfaces. A descriptor of the chemisorption properties that was used previously²⁹⁻³¹ is the center of the d band of the LDOS of the surface atoms. There, we will present two parameters: the d -electron energy average on the occupied states η_1 (very close in practice to the center of the d band), and the width of the occupied d band, η_2 . These two parameters are usually

0754XX-8

PROOF COPY [BB8309] 089131PRB

PROOF COPY [BB8309] 089131PRB

SURFACE PHASE STABILITY DIAGRAM FOR Pd ...

PHYSICAL REVIEW B 64 0754XX

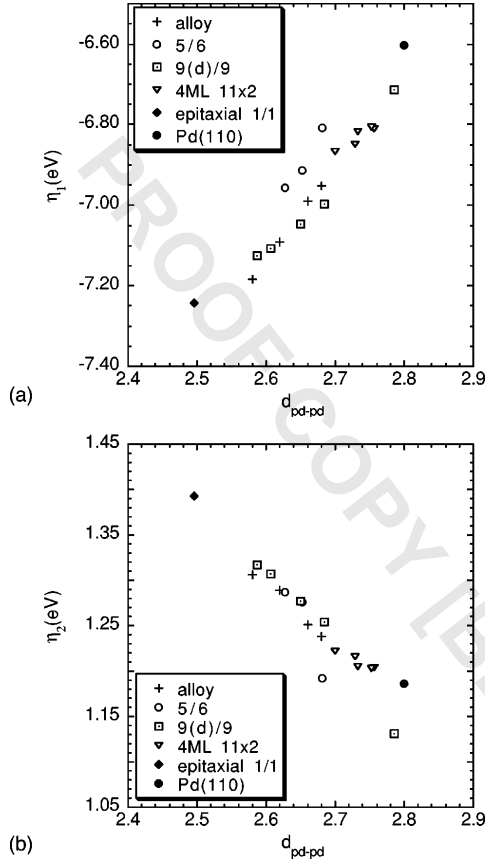


FIG. 10. Electronic properties of the surfaces projected on a surface Pd atom: (a) d -band center energy η_1 (eV) vs average Pd-Pd distance; (b) d -band width η_2 vs average Pd-Pd distance. Structures are pure Pd(110) (black diamond), epitaxial 1 ML deposit (black circle), surface alloys (plus), 5/6 vacancy structure (circle), 9(d)/9 defect structure (square), 4 ML array of dislocations with 11×2 reconstruction (down triangle).

correlated: a more narrow d band with identical d band center would have more states below the Fermi level, for metals on the right of the periodic table, such as Pd or Ni. This would result in a charge transfer toward the d states. Self-consistent field effect will prevent this charging, and the d states will shift up in energy in order to give a quasi-charge-neutrality. Hence narrow bands will have a higher d -band center energy compared to wide bands. Three aspects of the surface structure can be analyzed through η_1 and η_2 : the effect of surface stress, the influence of surface alloying, and the role of the $\Lambda \times 2$ pairing reconstruction. The computed values of η_1 and η_2 are given in Fig. 10, as a function of the surface Pd-Pd distance, calculated as the average distance between the considered Pd atom for the projection and all its

surface Pd neighbors, in the considered structure. All non-equivalent Pd atoms are indicated for each structure. This average distance is related to the compressive stress “felt” by the Pd atom in the deposit: a short distance (2.49 Å) for a large compressive stress on the epitaxial structure, and a largest distance when the stress is released, as in reconstructed structures with vacancies and defects. The largest Pd-Pd distance (2.80 Å) corresponds to the pure Pd(110) surface. A linear correlation appears between this local atomic Pd-Pd distance and the change in the electronic properties, η_1 and η_2 . This behavior has already been theoretically predicted in many homogeneous surfaces under stress,^{11,12,14} and it is extended here to surfaces presenting Pd with different residual stress and local distance environment. The correlation previously described between the d -band center and the d -band width is clearly visible by comparing Figs. 10(a) and 10(b). The strongest effect of the stress can be observed directly on the epitaxial 1/1 structure, corresponding to the parameter of the Ni sublayer, 2.496 Å. It presents a large decrease of the mean energy, $\eta_1 = -6.60$ eV, and a marked increase of the width, $\eta_2 = 1.19$ eV, as compared to the pure Pd(110) surface with the 2.80 Å parameter ($\eta_2 = 1.38$ eV, and $\eta_1 = -7.24$ eV). The shorter Pd-Pd distance increases the coupling between Pd d states on the surface, and hence the d band is wider than that of the pure Pd surface. Being wider, the d -band center is lower in energy, in order to prevent a loss of electronic population on the Pd atoms. In the vacancy structure, $N/(N+1)$, and the 1 ML, $(N+1)(d)/(N+1)$, structures, the effect depends on the Pd environment since the local stress is not homogeneous. The surface Pd atoms yield a wide set of average distances between one given Pd and its neighbors. So, the electronic properties of these surfaces are finely tuned by the selected Pd atom position and residual stress. This can be seen in Figs. 10(a) and 10(b) in the case of the η_1 and η_2 electronic properties for the various surface Pd atoms of the vacancy 5/6 and the defective 9(d)/9 structures. The main effect of the increase of the stress on the Pd atoms is to decrease the local d -band average energy η_1 and to increase the d -band dispersion width η_2 . The alloy Pd surfaces presents the same electronic behavior as a compressed Pd structure. For the 0.5 ML, with the Pd-Pd-Ni-Ni surface unit cell, the positions of the η_1 and η_2 are in agreement with the Pd-Pd distance of 2.66 Å. This confirms the compressive stress to which Pd atoms are submitted, as we have assumed to explain the energy behavior of the alloy surface. As the alloy dilution increases, an increase of η_1 and a decrease of η_2 are observed. This is fully consistent with a stress decrease.

The four layer 11×2 surface has a different geometry since it shows a pairing reconstruction in the (100) direction. However, this reconstruction seems to have little influence on the average electronic properties of the surface atoms, since the 11×2 surface follows the same linear correlation as the other structures. Two electronic structures clearly depart from the linear correlation, especially with a reduced bandwidth η_2 . These correspond to atoms with smaller metallic coordinations: the Pd atom next to the vacancy in the 5/6 system and the one capping the defect for 9(d)/9.

We conclude that the stress on the surface Pd atoms has

0754XX-9

PROOF COPY [BB8309] 089131PRB

PROOF COPY [BB8309] 089131PRB

J. S. FILHOL, D. SIMON, AND P. SAUTET

PHYSICAL REVIEW B **64** 0754XX

large consequences on the electronic properties, with a wider and lower projected d -band DOS for locally compressed atoms. Of course, this behavior can strongly influence the reactivity of molecules adsorbed on these surfaces. One point that appears here is that the ideal structure of purely epitaxial Pd/Ni(110) is subject to a strong stress and hence its electronic structure is far away from that of more stable surfaces which have been extracted from the phase diagram, and where a large part of the compressive stress is released by formation of arrays of dislocations. So, model epitaxial surfaces seems to be quite far from more realistic ones, and are expected to behave differently. To explain more precisely the surface reactivity of these kind of bimetallic compounds, it might be important to take into account the electronic properties of the realistic stress released stable structures. Surprisingly, the four-layer deposit, which gives the largest activity, is the one with the smallest strain in the surface Pd atoms, compared to pure Pd. It shows the weakest increase in d -band width, and the smallest d -band center down-shift compared to Pd. This could put some doubts on the relation between strain and reactivity in this case, although the observed d -band shift is still around 0.25 eV. Three hypothesis can be put forward in order to explain this increase of reactivity. First, the electronic structure needs to be analyzed since specific orbitals as dz^2 can have a crucial influence in the interaction with molecules. Then, it could also be explained by the presence of defects that could be especially reactive, as shown by recent calculations.³² Moreover, upon adsorption, but also during the activation step, important structural changes could appear on the surface and thus the reactivity behavior of these surfaces cannot be simply extracted from these crude variations of electronic structure. The reactivity of this 4 M.L. deposit for the hydrogenation of ethylene is under investigation.

VI. CONCLUSION

In this paper, we have studied several families of deposits of Pd on Ni(110) surfaces, from low coverage, with disordered alloyed and vacancy defect structure, to higher 4 ML coverage, with an 11×2 reconstruction. The competition be-

tween the stress and the epitaxy seems to drive the observed reconstructions, yielding a wide range of dislocative structures. In the alloy case, the stress is opposed to the alloying, and as the coverage increases, the stress is becoming so strong above 0.67 ML that this induces a demixing of the alloy. The calculations show microscopic structures for corner dislocations: at 1 ML, the dislocation is reduced to a simple vacancy with a Pd atom on top. The stress in the $[1\bar{1}0]$ direction is efficiently released, but there is still some residual stress in the $[001]$ direction. This stress increases with the coverage and finally induces some $\Lambda \times 2$ reconstructions that are not stable for the pure Pd(110) surface. These structures present very peculiar surface coordinations with nearly square surface sites and important subsurface buckling and pairing reconstruction. They are expected to have particular behavior for many catalytic reactions. Another aspect associated with the complexity of these structures is the dispersion of the local stress. This is associated with an important change in the electronic properties, with the variation of the projected d -band center η_1 by 0.5 eV and d -band width η_2 by 0.2 eV. The control of the deposit coverage could be an useful way to tune the electronic properties of a surface and to design optimized catalytic surfaces for a chosen reaction.

The next step is then to understand the link between the surface structure and electronic properties, and the reactivity of molecules on these surfaces. For that purpose, studies of the reactivity on these surfaces and their link to the surface structure are under investigation.

ACKNOWLEDGMENTS

This work has been performed within the Groupement de Recherche Européen "Dynamique Moléculaire Quantique Appliquée à la Catalyse," a joint project of the Conseil National de la Recherche Scientifique (CNRS), Institut Français du Pétrole (IFP), TOTALFINA, Universität Wien, and Schuit Institute of Catalysis. It was also supported by the "Région Rhône-Alpes" under Contract No. 7000 66 14 and by the computational resource center IDRIS (CNRS) under Contract No. 00609.

¹F. Besenbacher, L. Pleth Nielsen, and P. T. Sprunger, *The Chemical Physics of Solid Surfaces*, edited by D. A. King and D. P. Woodruff (Elsevier, Amsterdam, 1997), Vol. 8.

²P. Hermann, B. Tardy, D. Simon, and J.-C. Bertolini, *Surf. Sci.* **307-309**, 422 (1994).

³P. Hermann, B. Tardy, Y. Jugney, D. Simon, and J.-C. Bertolini, *Catal. Lett.* **36**, 9 (1996).

⁴P. Hermann, J.-M. Guigner, B. Tardy, Y. Jugney, D. Simon, and J.-C. Bertolini, *J. Catal.* **163**, 169 (1996).

⁵J.-C. Bertolini, *Surf. Rev. Lett.* **3**, 1857 (1996).

⁶J.-C. Bertolini, *Appl. Catal., A* **191**, 15 (2000).

⁷L. Porte, M. Phaner-Goutorbe, J. Guigner, and J.-C. Bertolini, *Surf. Sci.* **424**, 262 (1999).

⁸M. Abel, Y. Robach, J.-C. Bertolini, and L. Porte, *Surf. Sci.* **1**, 454 (2000).

⁹J.-S. Filhol, D. Simon, and P. Sautet, *Surf. Sci.* **472**, L139 (2000).

¹⁰J.-M. Roussel, A. Saúl, and G. Tréglia, *Phys. Rev. B* **55**, 10 931 (1997).

¹¹*Stress and Strain in epitaxy: Theoretical Concepts, Measurements and Applications*, edited by Margrit Hanbücken and Jean Paul Deville (North-Holland, Amsterdam, 2001).

¹²*Advances in Catalysis*, edited by Bruce C. Gates and Helmut Knozinger (Academic, San Diego, 2000).

¹³J. A. Rodriguez, *Heterog. Chem. Rev.* **3**, 17 (1996).

¹⁴M. Mavrikakis, B. Hammer, and J. K. Nørskov, *Phys. Rev. Lett.* **81**, 2819 (1998).

¹⁵V. Pallassana and M. Neurock, *J. Catal.* **191**, 301 (2000).

¹⁶G. Kresse and J. Hafner, *Phys. Rev. B* **49**, 14251 (1994).

¹⁷G. Kresse and J. Furthmüller, *Comput. Mater. Sci.* **6**, 15 (1996).

0754XX-10

PROOF COPY [BB8309] 089131PRB

PROOF COPY [BB8309] 089131PRB

SURFACE PHASE STABILITY DIAGRAM FOR Pd ...

PHYSICAL REVIEW B **64** 0754XX

- ¹⁸D. Vanderbilt, Phys. Rev. B **41**, 7892 (1990).
¹⁹G. Kresse and J. Hafner, J. Phys.: Condens. Matter **6**, 8245 (1994).
²⁰J. P. Perdew, J. A. Chevary, S. H. Vosko, K. A. Jackson, and M. R. Pederson, Phys. Rev. B **46**, 6671 (1992).
²¹P. J. Feibelman, Phys. Rev. B **51**, 178 67 (1995).
²²P. J. Feibelman, Phys. Rev. B **56**, 2175 (1997).
²³J. Hamilton and S. Foiles, Phys. Rev. Lett. **75**, 882 (1995).
²⁴H. Ibach, Surf. Sci. Rep. **29**, 193 (1997).
²⁵H. Brune, M. Giovannini, K. Bromann, and K. Kern, Nature (London) **394**, 451 (1998).
²⁶I. Meunier, G. Tréglia, J.-M. Gay, B. Aufray, and B. Legrand, Phys. Rev. B **59**, 109 10 (1999).
²⁷V. Ledentu, W. Dong, P. Sautet, G. Kresse, and J. Hafner, Phys. Rev. B **57**, 124 82 (1998).
²⁸M. Saint-Lager, R. Baudoing-Savois, M. D. Santis, P. Dolle, J. Bertolini, A. Michel, J. Rousset, and L. Porte (unpublished).
²⁹A. Ruban, B. Hammer, P. Stolze, H. L. Skriver, and J. K. Nørskov, J. Mol. Catal. A: Chem. **115**, 421 (1997).
³⁰V. Pallassana, M. Neurock, L. B. Hansen, B. Hammer, and J. K. Nørskov, Phys. Rev. B **60**, 6146 (1999).
³¹V. Pallassana, M. Neurock, L. B. Hansen, and J. K. Nørskov, J. Chem. Phys. **112**, 5435 (2000).
³²B. Hammer, Phys. Rev. Lett. **83**, 3681 (1999).

0754XX-11

PROOF COPY [BB8309] 089131PRB

Non nova, sed nove

Varium et mutabile

— Virgile (L'Eneide, IV, 569)

Chapitre 5

Caractérisation des dépôts épais

Les dépôts vers 4 monocouches se sont montrés très intéressants en raison de leurs caractéristiques :

D'une part ce sont d'excellents catalyseurs d'hydrogénation des alcènes (leur activité est 34 fois celle du Pd(110)), et ils conservent la sélectivité de Pd(110) pour l'hydrogénation du butadiène.

D'autre part ils présentent une reconstruction expérimentale en $10\times 11\times 2$, qui se prolonge dans la masse sur quelques couches : les premières interprétations des spectres de diffraction X laissaient supposer que cet appariement était lié à une reconstruction pairing-buckling. L'étude du diagramme de phase nous a montré que les structures à défauts sont des structures stables : aussi, il est tentant de construire les dépôts plus importants en ajoutant des couches de Pd qui finissent par combler cette lacune.

Ces dépôts pour être convenablement décrits doivent être représentés par des super-cellules énormes en taille et en nombre d'atomes. Dans le cas des 11×2 , il a fallu utiliser 190 atomes, soit un total de 1900 électrons, pour représenter convenablement cette reconstruction. De plus, les gros systèmes présentent un certain nombre de particularités qui les rendent difficiles à apprivoiser.

Une fois cette surface modélisée il a été intéressant de la comparer avec les observations expérimentales, mais aussi de comprendre ce qui engendre une reconstruction si complexe.

5.1 La surface 11×2

5.1.1 Construction

Le problème des grandes cellules

La construction de très grandes cellules est un exercice difficile : en effet, lorsque le nombre d'atomes devient très grand, les convergences de géométrie deviennent critiques. Il faut donc avoir recours à des méthodes efficaces comme la méthode "quasi-newton". Cependant, si cette méthode est particulièrement efficace, elle peut être dangereuse car elle ne converge pas obligatoirement vers le minimum local le plus proche, mais aussi vers les points selles locaux les plus proches. Il faut donc avoir une géométrie de départ suffisamment bonne pour ne pas converger vers une structure ne correspondant pas à un minimum local (comme un point selle d'ordre N).

De plus, pour les grandes cellules, il existe un certain nombre de déformations qui éloignent le système de sa position d'équilibre sans induire de grandes variations ni des forces ni de l'énergie : ce sont les modes de déformations associés aux valeurs propres les plus basses de la jacobienne du système. La convergence risque donc de s'arrêter loin du minimum. Pour atténuer cet effet, il faut utiliser un système avec le maximum de symétries de manière à diminuer le nombre de degrés de liberté et à réduire la taille effective du système.

Cependant, le problème lié aux systèmes symétriques est qu'une symétrie imposée à un système au départ ne peut être brisée. Imposer une symétrie risque d'entraîner la convergence du système vers un point selle instable. Il est donc préférable d'utiliser un système (au moins au départ) sans symétries, puis d'augmenter la symétrie (en resymétrisant le résultat), reconverger le système et vérifier que le système symétrique est plus stable que le non symétrique. En procédant ainsi, on obtient des convergences de structures plus longues, mais plus sûres.

Construction pratique de la 11x2

Pour modéliser les dépôts expérimentaux reconstruits 11x2, nous avons utilisé un slab de 5 couches de Ni et 4 couches de Pd (voir la fig. 5.1). Le vide inter-feuillets est de 8 Å pour les optimisations de géométrie : le passage de 8 Å à 12 Å n'induit aucun changement important ni de la géométrie, ni des propriétés électroniques.

Le feuillet de base en Ni est constitué d'une surface de Ni(110) avec 11 atomes dans la direction $[1 \bar{1} 0]$, doublée dans la direction $[0 0 1]$. La première couche de Pd constituée de 2x10 atomes est mise en sites pseudo épitaxiaux en laissant apparaître une lacune. Les couches suivantes sont mises en site épitaxial par rapport aux sites de la couche inférieure. Dès la deuxième couche de Pd, on essaie d'obtenir une couche continue dans la direction $[1 \bar{1} 0]$. Toutes les distances initiales de contact Pd-Pd sont mises entre 2.75 et 2.80 Å (paramètre DFT du Pd) et pour les liaisons Ni-Ni, on utilise les distances trouvées pour la structure 9/10. On obtient alors une géométrie initiale qui n'est pas trop loin de l'état final : cela permet d'éviter l'explosion (numérique) du système et limite le temps de convergence, qui dans notre cas aura quand même duré deux mois sur un IBM SP3.

Dans la direction $[001]$, on initie une structure de type buckling-pairing de manière à briser la symétrie de translation à l'intérieur de la cellule. Ce dernier point a été proposé par Marie Claire Saint Lager du laboratoire de Cristallographie de Grenoble.

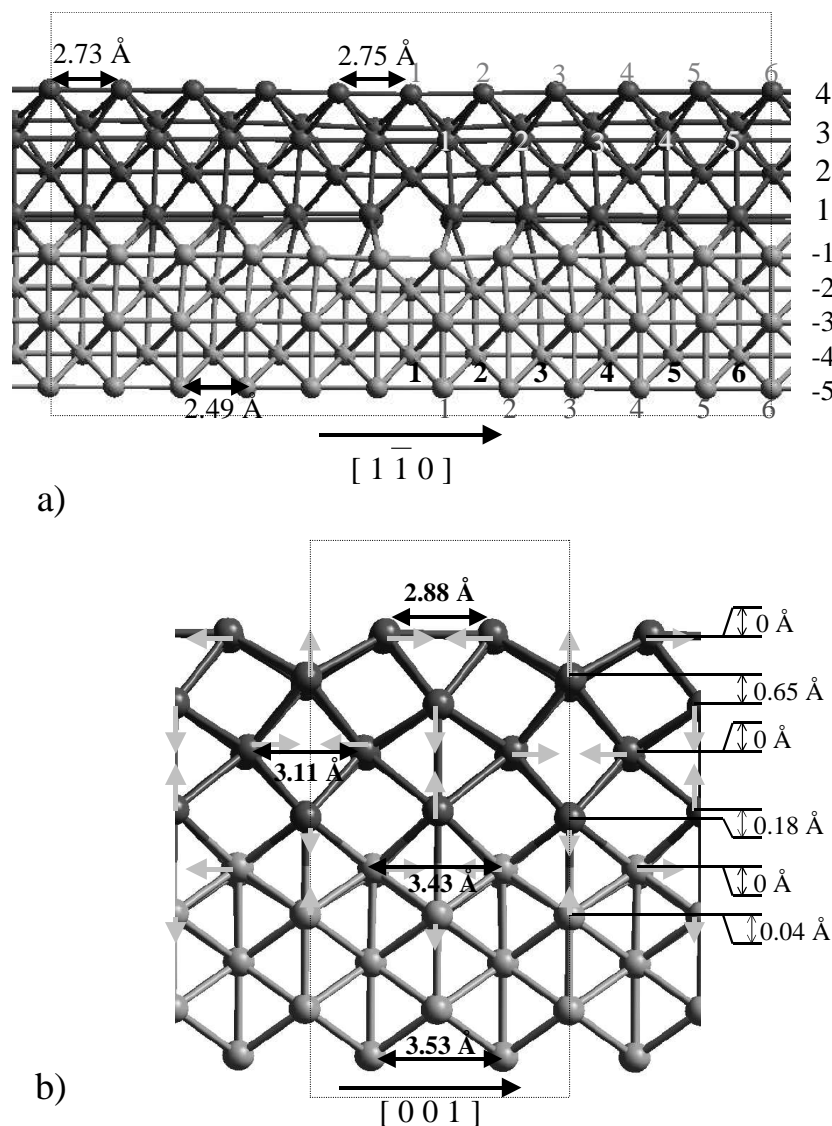


FIG. 5.1 – Structure de la reconstruction 11x2 dans les dépôts 4M.C. de Pd/Ni(110). Les atomes sombres sont des Pd, les atomes clairs sont des Ni. La cellule unitaire a été encadrée.

Les trois couches de base de Ni sont maintenues au paramètre Ni massif et toutes les autres couches sont admises à relaxer. Dans un premier temps, toutes les symétries de la cellule sont brisées (symétrie de la cellule : C_1), pour prévenir une convergence contrainte par symétrie. On fait une première convergence de notre système. On obtient une cellule finale que l'on symétrise par rapport au plan (xOz) et on relance la convergence. La cellule symétrique obtenue est plus stable que la cellule sans symétrie. Sa géométrie convergée est quasiment C_{2v} .

On obtient alors la structure présentée dans la fig. 5.1.

5.1.2 Structure de la 11x2

Les structures 11x2 apparaissent fort complexes. On observe deux types de reconstructions perpendiculaires : l'une dans la direction $[1 \bar{1} 0]$ qui ressemble à une dislocation et l'autre dans la direction $[0 0 1]$ qui est une reconstruction de type appariement horizontal-vertical alterné (buckling-pairing). De plus, le calcul du volume moyen des atomes Pd, donne un volume contracté égal à 0.98 par rapport au volume massique du Pd. Les Pd dans la structure 11x2 se retrouvent dans une structure légèrement plus compacte que la structure c.f.c. massique du métal pur.

Direction $[1 \bar{1} 0]$

La reconstruction dans la direction $[1 \bar{1} 0]$ peut être décrite comme une structure dislocative périodique. Cette structure permet la transition d'un substrat de 11 Ni de paramètre 2.49 Å à une structure à 10 Pd de paramètre 2.75 Å. Le vecteur de Burglar associé à cette dislocation est dans la direction $[1 \bar{1} 0]$ qui est une direction classique pour les dislocations [62].

Cette dislocation est amorcée à l'interface Pd-Ni par une lacune périodique de Pd (comme dans les structures lacunaires décrites au chapitre IV). Cette lacune n'est pas complètement comblée, les distances de Pd de bord de lacune étant pour chacune des deux rangées 2.96 Å et 3.14 Å. Cette distance est importante par rapport à la distance Pd-Pd massique (2.75Å), mais une interaction résiduelle existe entre Pd de bord de lacune (visualisable en ELF (electron localisation function)).

Les atomes de chaque couche se déplacent par rapport à leur site épitaxial de manière à permettre le passage de la structure à 11 Ni dans le substrat, à 10 Pd à la surface. La fig. 5.2 donne l'écart de la position d'un atome d'une ligne donnée à son site épitaxial sur la couche inférieure, en fonction de la position dans la rangée de cet atome.

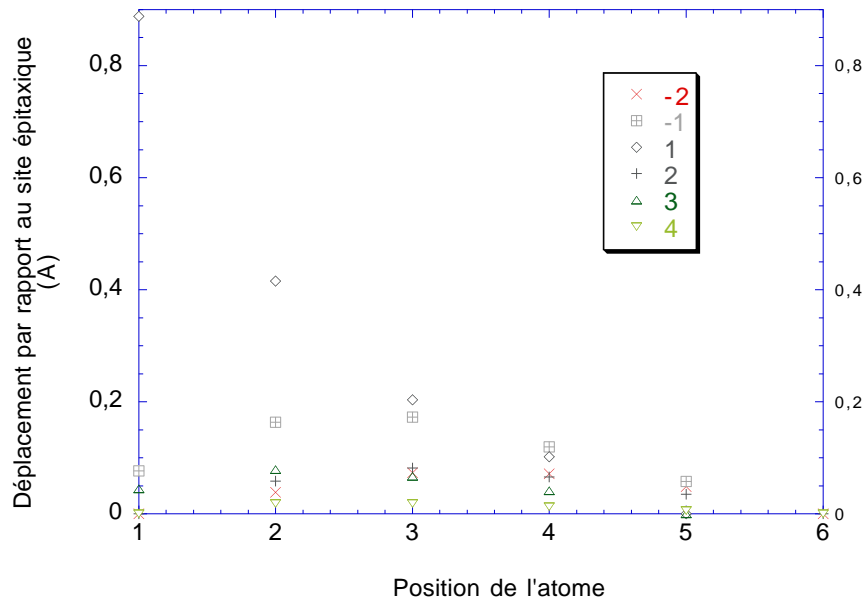


FIG. 5.2 – Écart à son site d'épitaxie d'un atome dans une couche donnée en fonction de sa position dans la rangée. Les positions dans la rangée sont référencées dans la figure précédente.

Les écarts au site d'épitaxie les plus importants se trouvent à l'interface Pd-Ni. Pour la couche de Pd d'interface, l'écart à la position d'épitaxie est d'autant plus fort que l'on est près de la lacune.

Pour les autres couches Pd ou Ni l'écart est maximal pour les positions 3 de site. Cet écart important du Pd d'interface permet de faire disparaître la lacune dès la couche 2.

Les écarts à l'épitaxie deviennent très faibles près de la surface : les Pd de surface sont quasiment des Pd en site épitaxique.

Un autre point intéressant est la déformation des liaisons Pd-Pd et Ni-Ni dans la direction $[1 \bar{1} 0]$. Cette déformation, comme nous l'avons vu est reliée à la contrainte locale subie par ces atomes. La figure 5.3 montre l'évolution des distances inter-atomiques référencées à leur paramètre massique dans la direction $[1 \bar{1} 0]$ pour différentes couches en fonction de leur position dans la rangée.

Dans ce diagramme, près de la lacune, les Pd sont en tension, tandis que les Ni sont en compression. Loin de la lacune en position 6, cette caractéristique est inversée : les atomes de Pd sont comprimés alors que les atomes de Ni sont en tension. L'importance de la déformation décroît rapidement avec la distance à l'interface à la fois dans les couches de Ni et de Pd. A l'interface la distance moyenne Pd-Pd est déjà de 2.70 Å (sans prendre en compte la distance entre Pd de bord de lacune), mais, la dispersion des distances est très grande par rapport à la distance moyenne (i.e. de 2.64 Å jusqu'à 2.84 Å). Les atomes de Pd de bord de lacune ont des longueurs de liaison plus importantes que celles de centre de structure : ce comportement est analogue à celui trouvé pour les structures $N/(N+1)$.

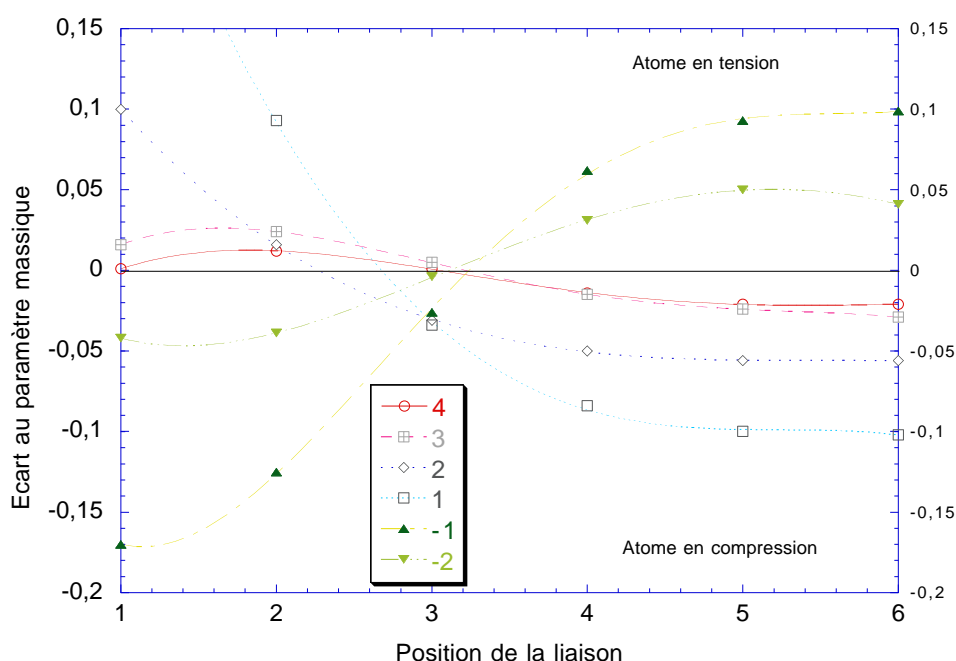


FIG. 5.3 – Évolution des distances Pd-Pd et Ni-Ni pour différentes couches en fonction de leur position dans la rangée. Les références sont les distances respectivement Pd-Pd massique (2.75 Å) et Ni-Ni massique (2.49 Å). Les positions dans les rangées sont référencées dans la figure 5.1

De même que dans les structures $N/(N+1)$, on retrouve les zones en compression sous la lacune et en tension de centre d'amas pour le substrat Ni avec un plan de contrainte nulle vers la position 3 : les Ni à l'interface présentent une distance inter-atomique dans la direction $[1 \bar{1} 0]$ de 2.32 Å sous la lacune et de 2.59 Å en position 6.

Comme dans le cas des structures $N/(N+1)$, les déformations s'amortissent (trop) rapidement en raison de la condition aux limites du plan -3 qui est gelé aux paramètres massiques.

Direction $[0 0 1]$

Dans la direction $[0 0 1]$, on observe une reconstruction de type rangées appariées (reconstruction de type pairing-buckling) alternées horizontalement sur une couche, puis, verticalement dans la suivante (voir la fig. 5.1 b)).

Le pairing (appariement horizontal) est maximum en surface avec une distance moyenne entre deux rangées de 2.88 Å seulement. Cette longueur est en accord avec une liaison chimique entre atomes de Pd dans chaque rangée. Ce pairing diminue en intensité avec la profondeur pour disparaître pratiquement dans la première couche de Ni où l'on retrouve un paramètre faiblement apparié avec

$d_{Pd-Pd}=3.43\text{\AA}$: dans la couche -3 de Ni le pairing est nul car la géométrie est imposée. Ce pairing alterne avec un buckling (appariement vertical) qui lui aussi est maximal près de la surface (couche 3) avec une différence d'altitude de 0.65\AA pour les deux Pd de deux rangées différentes et s'amortit en profondeur : il n'est plus que de 0.04\AA dans la couche -2 de Ni. Les buckling résultent de l'augmentation d'une distance de l'interplan entre une rangée sur deux pour les couches 1 et 3 : la distance Pd-Pd dans la direction z est en moyenne de 2.84\AA pour une rangée (comprise entre 2.77\AA sous la lacune et 2.87\AA au centre d'amas) et de 3.68\AA pour l'autre (comprise entre 3.48 sous la lacune et 3.77 au centre d'amas). La distance courte du buckling est en accord avec une liaison Pd-Pd, tandis que la distance longue est loin des distances observées pour les liaisons Pd-Pd. L'appariement vertical mis en oeuvre dans le buckling n'est pas vraiment un appariement mais plutôt un désappariement avec rupture d'une liaison sur 2 dans la direction z par rapport à la structure c.f.c. du Pd massif.

Couplage entre direction $[1\bar{1}0]$ et $[001]$

Nous avons considéré dans un premier temps, les deux reconstructions comme indépendantes. Cependant, lorsque l'on trace l'appariement de surface dans la direction $[001]$ en fonction de la distance moyenne Pd-Pd dans la direction $[1\bar{1}0]$ pour un Pd de surface, on s'aperçoit d'une corrélation linéaire entre ces deux grandeurs (voir fig.5.4)

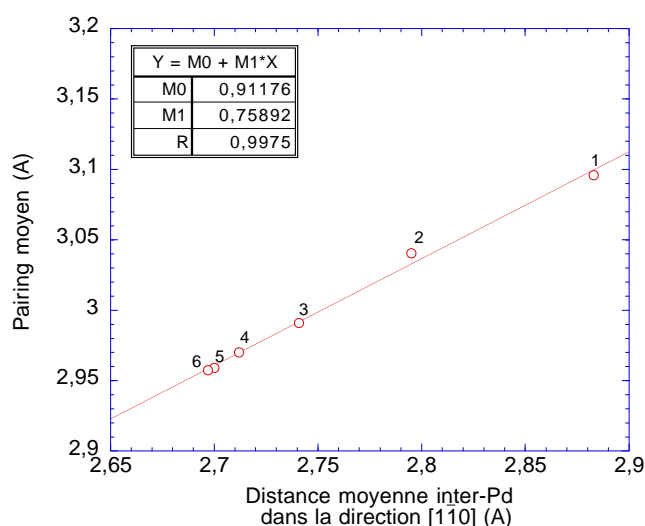


FIG. 5.4 – Évolution du pairing moyen pour une position donnée dans la rangée (position indiquée près des ronds), en fonction de la distance moyenne en Pd dans la direction $[1\bar{1}0]$. Les données ont été interpolées par une droite dont l'équation est donnée dans l'encadré.

Il existe donc une modulation assez importante de l'appariement selon la déformation locale dans la direction $[1\bar{1}0]$ des atomes de Pd : plus la distance Pd-Pd dans la direction $[1\bar{1}0]$ est courte, plus l'appariement est important. Cet effet est l'opposé à la conservation du volume atomique qui produit une augmentation de distance dans une direction lorsque l'on contracte une direction orthogonale. Les deux types de reconstructions ne sont donc pas indépendants et fortement couplés par cet effet.

5.1.3 Stabilité de la 11x2

La structure de la 11x2 est relativement complexe avec deux reconstructions dans les directions perpendiculaires $[1\bar{1}0]$ et $[001]$. Il est intéressant d'étudier les énergies mises en oeuvre dans ces reconstructions.

Reconstruction dans la direction $[001]$

Dans un premier temps, de manière à estimer l'énergie mise en oeuvre dans l'appariement dans la direction $[001]$, nous avons calculé un certain nombre de structures de la famille des 4M.C. (la 7x2, 11x2 et la structure épitaxiale) et leur structure équivalente sans reconstruction dans la direction $[001]$ (voir 5.5).

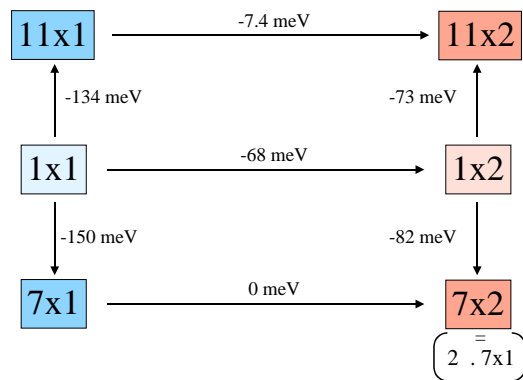


FIG. 5.5 – Comparaison des énergies d'adsorption entre différentes structures.

Ainsi, la structure 11x1 présente une structure similaire à la 11x2 dans la direction $[1 \bar{1} 0]$, mais sans reconstruction de type “buckling-pairing” dans la direction $[001]$. La 11x2 est plus stable que deux fois l'énergie de la 11x1 par 0.592 eV (soit 7.4 meV par atome de Pd). De même, la structure épitaxiale appariée (2x1) avec 4 couches de Pd est plus stable que la structure épitaxiale 4 couches non appariées (x1) de 0.544 eV (soit 68 meV par atome de Pd). Par contre, la structure 7x2 n'est pas stable et converge vers une structure 7x1. Trois structures d'une même famille peuvent donc avoir un type de reconstruction différent dans la direction $[001]$. Or, la principale différence entre ces structures est la distance moyenne Pd-Pd dans la direction $[1 \bar{1} 0]$ (indice de la contrainte locale) : elle est de 2.50 Å pour la 1x2, de 2.75 Å pour la 11x2 et de 2.92 Å pour la 7x1. Ce fait semble indiquer une dépendance de la reconstruction “buckling-pairing” avec la déformation de Pd dans la direction $[1 \bar{1} 0]$, comme cela a déjà été remarqué dans la structure fine de la 11x2. La reconstruction “buckling-pairing” semble d'autant plus énergétiquement favorisée que la contrainte dans la direction $[1 \bar{1} 0]$ est importante.

Un autre point pour les structures reconstruites “buckling-pairing” est la terminaison en surface. Deux choix sont possibles : soit la surface se termine par des rangées appariées horizontalement (pairing), soit par des rangées appariées verticalement (buckling). Nous avons étudié ces deux types de terminaisons possibles sur une structure 1x2 (voir fig. 5.6).

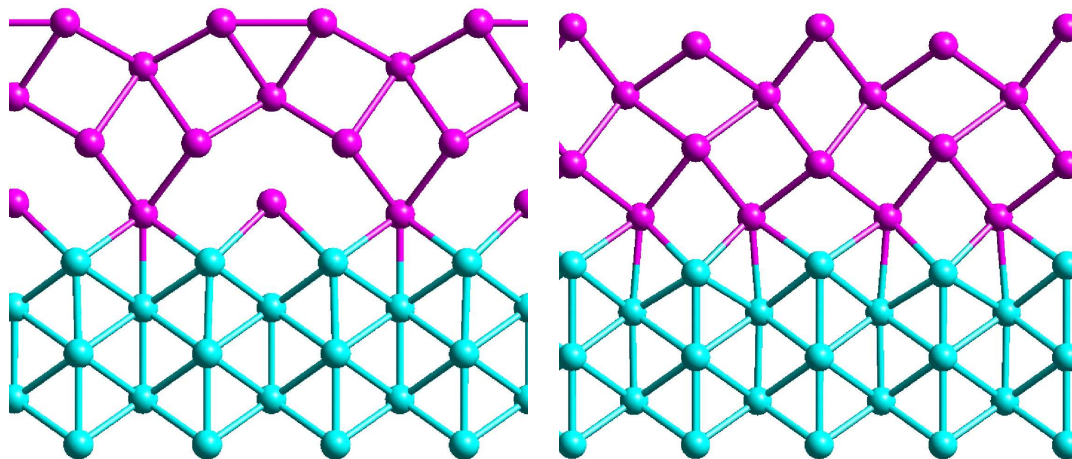


FIG. 5.6 – Comparaison entre une structure 1x2 avec une surface appariée horizontalement (à gauche) et une surface appariée verticalement (à droite).

La surface la plus stable est alors la 1x2 qui présente une surface appariée horizontalement (comme la surface de la 11x2 que nous avons étudiée). Elle est 107 meV plus stable que la surface 1x2 appariée verticalement. La structure avec une surface appariée verticalement ressemble beaucoup à celle obtenue pour la reconstruction à rangée manquante (voir Chapitre IV).

Cette différence de stabilité peut s'expliquer simplement en regardant les atomes de Pd de surface.

Dans le cas de l'appariement horizontal la coordinnence des deux atomes de surface est 7 comme dans une surface Pd(110). Par contre, pour la reconstruction avec appariement vertical, le Pd le plus haut a une coordinnence 6 seulement. Or, la rupture d'une liaison Pd-Pd est de l'ordre de 100 meV et déstabilise cette reconstruction.

L'appariement horizontal des atomes de surface, contrairement à un appariement vertical, permet de conserver la coordination des atomes de surface (déjà sous coordonnés par rapport aux Pd massiques) identique à celle des surfaces (110).

Reconstruction dans la direction $[1 \bar{1} 0]$

La reconstruction dislocative que l'on trouve dans la direction $[1 \bar{1} 0]$, comme nous l'avons vu précédemment, permet de relaxer la contrainte épitaxique d'un dépôt épitaxique parfait de 4 M.C. dans cette direction. Comme le montre la figure 5.5, les énergies libérées après cette reconstruction sont très importantes : le passage d'une 1x1 à une 7x1 libère 150 meV par atome de Pd et d'une 1x1 à une 11x1 134 meV. On peut comparer ces énergies avec l'énergie de contrainte d'une monocouche de Pd qui est de 90meV. Les énergies mises en jeux sont très importantes et vont dominer l'organisation de ces structures. Comme dans le cas des monocouches de Pd, pour les dépôts épais, on s'attend à une concurrence entre l'énergie nécessaire pour créer la dislocation (respectivement la lacune pour les monocouches) et l'énergie libérée grâce à la relaxation de la contrainte épitaxique qui permet aux Pd de retrouver des distances inter-atomiques plus proches de leur paramètre massif. L'énergie de création de la dislocation favorise les grandes périodes de structure tandis que la libération de la contrainte favorise les petites. Entre les deux existe une structure qui optimise ces deux comportements opposés.

Le vecteur de Burglar de la dislocation est orienté dans la direction $[1 \bar{1} 0]$ qui est une direction de plus forte densité d'atome : toute orientation décalée par rapport à cette direction conduit à une augmentation du volume de la dislocation induisant une diminution de la stabilité de la structure.

Structure de surface

Grâce à cette dislocation, les structures près de 4 M.C. relaxent une grande partie de leur contrainte (voir la fig. 5.3) : leur surface est quasiment homogène et non contrainte (voir la fig. 5.7).

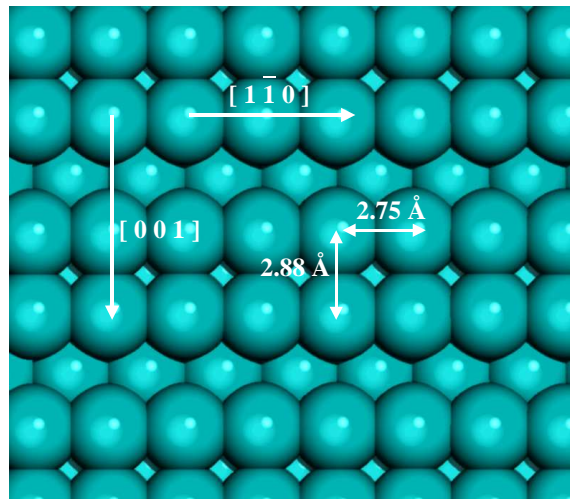


FIG. 5.7 – Vue de la surface d'une structure 11x2.

La structure de la surface d'une 11x2 est relativement surprenante car elle présente des sites presque carrés en raison de l'appariement. Les distances des atomes de surface sont relativement homogènes. Par rapport à une surface Pd(110), cette surface est géométriquement très différente. Cette différence se retrouve dans les propriétés électroniques des atomes de surface (voir fig. 5.8).

Les densités d'états projetées de ces deux surfaces sont très différentes particulièrement près du niveau de Fermi. On s'attend donc à ce qu'elles possèdent des propriétés de chimisorbtion et de réactivité différentes.

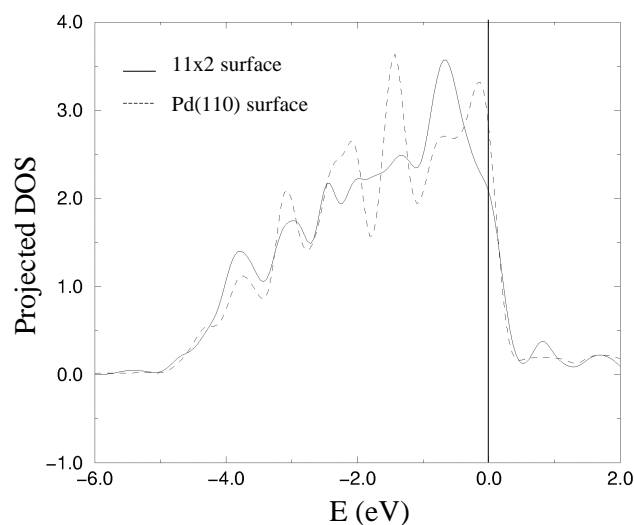


FIG. 5.8 – Comparaison entre la densité d'états projetée d'une surface 11x2 avec celle d'une surface Pd(110). L'énergie est référencée au niveau de Fermi.

Mais, avant de regarder la réactivité des structures 11x2, il est nécessaire de valider la structure de ces surfaces. Pour cela nous allons comparer la structure 11x2 aux résultats expérimentaux.

5.2 Comparaison avec l'expérience

Dans le cadre du projet de la région Rhône-Alpes et de la collaboration avec les expérimentateurs, nous avons comparé les structures calculées avec les structures expérimentales. Cependant, nos calculs présentent quelques limitations qui peuvent influencer sur la comparaison.

D'une part, les atomes de Pd sont un peu trop "gros" dans nos simulations avec un paramètre bulk de 3.97 Å alors que le paramètre expérimental est 3.88 Å. A structure égale, nos Pd seront toujours plus contraints en compression que dans l'expérience. Nos structures les plus stables vont donc se trouver décalées vers les petites périodes de reconstruction par rapport aux structures expérimentales : pour les dépôts 4 M.C. nos structures les plus stables sont les 9-10x2 et non la 10-11x2 comme trouvé expérimentalement.

D'autre part, comme notre modèle est de grande taille, nous n'avons pu utiliser que quelques couches de Ni pour représenter le substrat. Ceci a pour conséquence, d'empêcher une relaxation élastique à longue distance que l'on attend dans ces composés.

5.2.1 La diffraction X (et LEED)

Comme les surfaces 11x2 sont des structures périodiques, elles peuvent être étudiées à l'aide des méthodes de diffraction électronique (LEED) ou de diffraction X en incidence rasante. Le travail expérimental présenté dans cette partie a été réalisé par l'équipe de Robert Baudoin-Savoie, du laboratoire de cristallographie, à l'ESRF (European Synchrotron Radiation Facility) à Grenoble. Les données ont été obtenues sur des dépôts de 4 M.C. recuits à une température de 500 K (les plus hautes température produisent une dissolution du dépôt dans la masse de Ni). Les facteurs de structure obtenus à partir des intensités diffractées ont été mesurés et corrigés de facteurs géométriques. Le Dr. Saint Lager a effectué l'analyse des données expérimentales présentées dans cette partie et les a ajustées sur le modèle de 11x2 que nous avons calculé : notre travail a été de prévoir et d'interpréter les quelques différences observées entre les paramètres expérimentaux et notre modèle théorique liées aux limitations de la méthode de calcul.

La taille de reconstruction

La première information que donnent ces techniques est la taille de reconstruction : expérimentalement, on observe une 10-11x2. Cette structure n'est pas la structure stable obtenue par nos calculs qui minorient la taille réelle de reconstructions. Cependant, nous avons utilisé la structure 11x2, calculée, qui doit rester relativement semblable à la structure expérimentale.

Distance inter-plan

Lorsque l'on compare notre structure 11x2 aux structures expérimentales, le point plus simple est la comparaison des distances inter-plan moyennes qui sont présentées dans la figure 5.9.

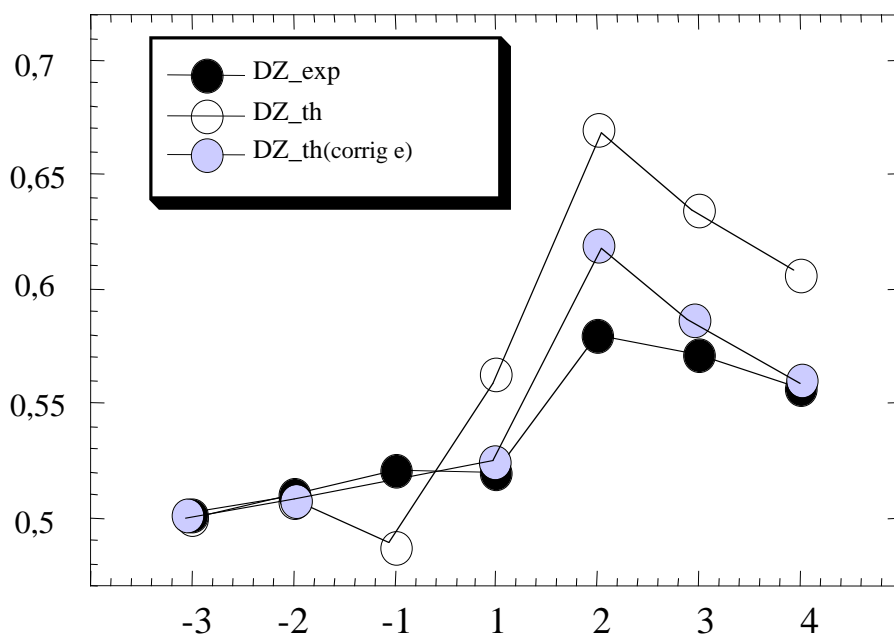


FIG. 5.9 – Comparaison des distances moyennes interplan obtenues à partir des données expérimentales et celles obtenues à partir d'un calcul théorique provenant directement d'un calcul DFT ou corrigées de l'effet de taille des Pd.

La comparaison de ces distances obtenues par l'expérience et la théorie met en lumière quelques différences, comme on le prévoyait. Globalement nos Pd étant trop gros, pour une structure dans le plan (xy) semblable à la structure expérimentale, nous nous attendions à une dilatation du volume interplan de Pd, en raison de la conservation du volume atomique. Pour corriger une partie de cet effet de taille, il suffit de multiplier les distances inter-plan de Pd théoriques par le rapport $\frac{V_{exp}}{V_{tho}}$ où V_{exp} est le volume métallique expérimental du Pd massif et V_{tho} le volume en DFT. Ceci revient à supposer que la géométrie dans chaque plan est identique entre le dépôt expérimental et le théorique.

On obtient alors les courbes théoriques corrigées. Ces courbes sont en bon accord avec les paramètres expérimentaux : ceci tend à confirmer un simple effet de taille dans les différences entre théorie et expérience.

L'appariement des rangées

Le calcul prédit l'appariement alterné verticalement et horizontalement des rangées de Pd. Ce fait est en accord avec les paramètres expérimentaux : la figure 5.10 compare les appariements horizontaux et verticaux.

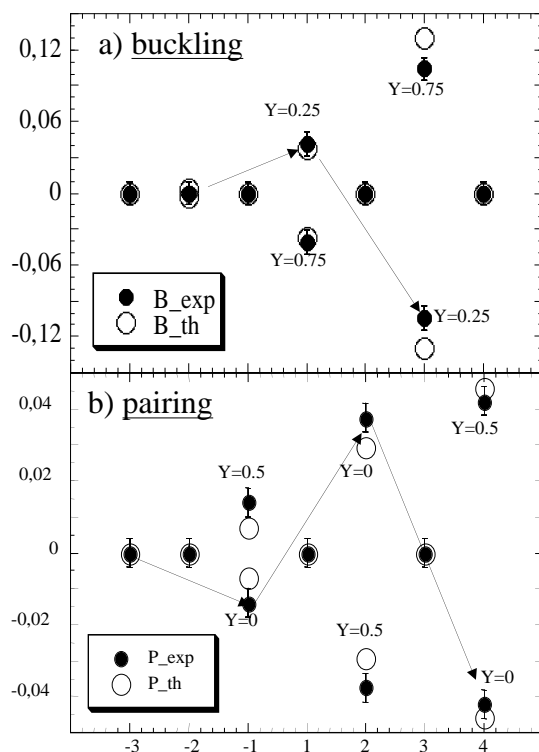


FIG. 5.10 – Comparaison entre les appariements horizontaux (pairing) et verticaux (buckling) obtenues à partir des paramètres expérimentaux et du modèle théorique.

On observe une légère surestimation de l'appariement près de la surface. Cette surestimation est sans doute encore liée à un effet de taille. On observe une décroissance de l'appariement dans le substrat Ni plus forte dans le modèle que dans les données expérimentales. Ce fait s'explique simplement par le gel des Ni au paramètre massif pour les couches inférieures à la couche -2, qui artificiellement bloque toute relaxation à longue portée.

Comparaison globale

Une fois ces comparaisons locales effectuées, il est possible de comparer le spectre de diffraction X global (le facteur de structure) simulé à partir du modèle théorique dont on a corrigé les distances interplan et des légères différences d'appariement, avec le spectre expérimental (voir la fig. 5.11). On se place dans le plan l'espace réciproque parallèle à la surface à $L=0.32$ (L correspond à l'axe perpendiculaire à la surface et H et K aux axes parallèles à la surface).

L'accord entre ces deux spectres est très bon avec une reproduction par le spectre simulé des intensités des pics du spectre expérimental. A $L=0.32$, les contributions dominantes au spectre proviennent de l'appariement qui entraîne des pics pour les K impairs et des déformations induites par la lacune qui génère les satellites pour les H multiples de 10.

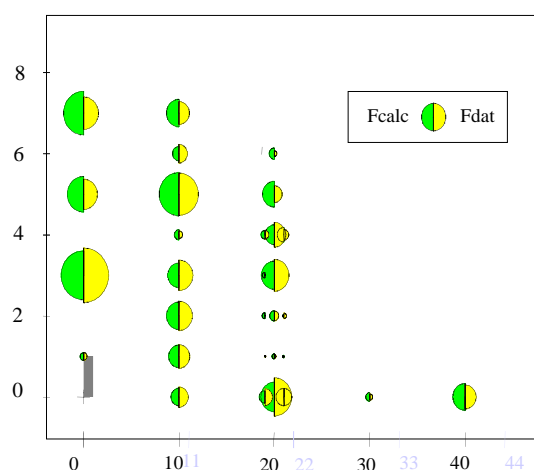


FIG. 5.11 – Comparaison entre le facteur de structure expérimental et le spectre simulé à partir de la structure calculée par DFT dont les paramètres ont été ajustés avec les données expérimentales, pour un plan du réseau réciproque parallèle à la surface de l'échantillon et situé à $L=0.32$. (L correspond à l'axe perpendiculaire à la surface et H et K parallèle).

Étude des tiges de diffraction

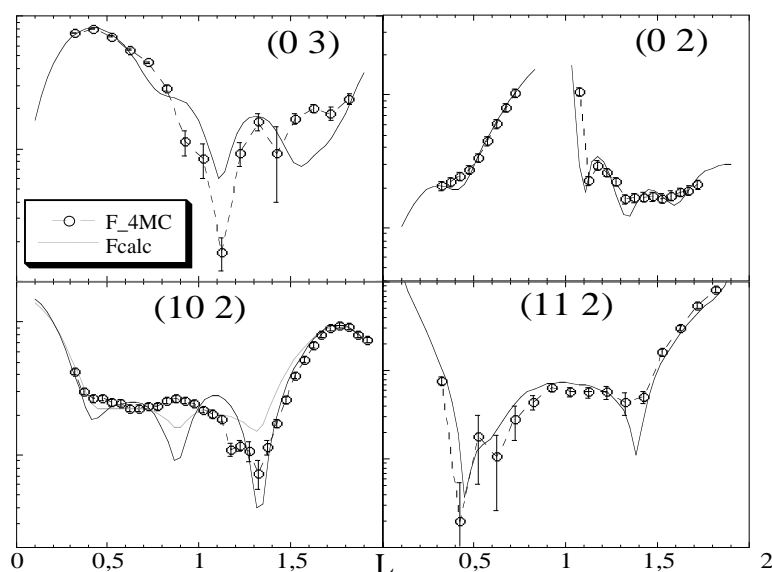


FIG. 5.12 – Évolution de l'intensité le long de 4 tiges de diffraction perpendiculaires à la surface de l'échantillon et comparaison au spectre simulé à partir de la structure calculée.

La comparaison fine entre des intensités des tiges expérimentales (perpendiculaires à la surface) et celles simulées à partir de la structure calculée est bonne comme le montre la figure 5.12. Le modèle décrit bien la structure fine des surfaces expérimentales. Cependant, l'étude des tiges de diffraction montre aussi que les surfaces 11×2 étudiées expérimentalement contiennent un nombre important de zones 3 couches de Pd (coexistence de phase de taux de couverture différent comme prévu dans le diagramme de phase). De plus, un grand nombre de défauts doivent être présents dans ces structures, car une partie de la surface est invisible à la diffraction X qui sonde essentiellement l'ordre à grande distance.

Conclusion : la diffraction X

La diffraction X en incidence rasante est une méthode de choix pour déterminer les structures des dépôts de surface. Le modèle que nous avons proposé pour les dépôts 4 M.C. s'est trouvé validé par cette comparaison, même si quelques différences existent principalement dues à la taille trop importante des Pd. Une telle comparaison permet non seulement de valider la structure de la surface, mais aussi des couches de sous-surface qui dans le cas de notre 11x2 contiennent une grande part de la complexité de la structure. Pour poursuivre l'étude de la surface de manière plus proche, une étude par STM a été réalisée qui permet d'atteindre certains paramètres qui sont difficilement obtenus par la diffraction X comme la corrugation de surface.

5.2.2 Images STM

Les structures des surfaces des dépôts 4 M.C. ont été effectuées au Laboratoire de STMS de l'École Centrale de Lyon par Mathieu Abel et Louis Porte. Les images présentées ont été obtenues par dépôt de Pd et recuit de 20-30 min à 250 C. Ces structures comme dans le cas des expériences rayons X présentent une structure LEED Nx2 ($N=9-10$).

Pour les images STM des dépôts de 4 M.C., un certain nombre d'images a été obtenu. La figure 5.13 a) présente une image expérimentale d'un dépôt de 4 M.C.. On observe des structures ordonnées parallèles orientées dans la direction $[1 \bar{1} 0]$ avec une période typique de 25 Å.

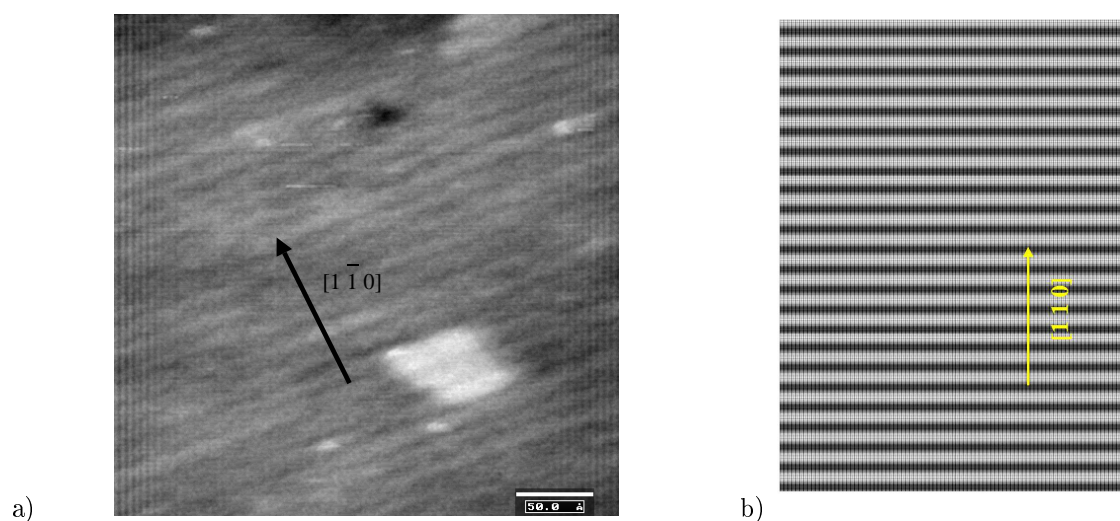


FIG. 5.13 – a) Comparaison entre une image STM expérimentale d'un dépôt 4 M.C. et b) une image simulée à partir de nos calculs.

La corrugation expérimentale dans la direction $[1 \bar{1} 0]$ est de 0.3 Å.

On a simulé l'image STM de la surface dans l'approche de Tersoff-Hamann. Cette simulation à grande échelle est présentée dans la figure 5.13 b). On trouve des structures périodiques et une corrugation théorique identique à la corrugation expérimentale de 0.3 Å. Pour obtenir la structure de la surface dans la direction $[0 0 1]$, il faut augmenter la résolution jusqu'à obtenir la résolution atomique.

Celle-ci a été atteinte dans quelques cas par l'équipe STM, ce qui permet d'étudier la surface à son niveau le plus intime. La structure avec résolution atomique de ce dépôt de 4 M.C. de Pd est donné dans la figure 5.14.

Malheureusement, les surfaces à l'échelle atomique sont loin d'être parfaites : l'image STM présente de nombreux défauts. Il y a présence de nombreux atomes qui ne sont pas en site, de nombreuses lacunes et même une reconstruction de type hexagonale (en bas à gauche du dessin). En effet, en raison de problèmes techniques ces surfaces ont été préparées avec des recuits moins importants que dans le cas de la diffraction X (qui présentait déjà beaucoup de défauts), ce qui induit des structures moins proches de l'équilibre thermodynamique local. On peut donc voir quelques zones dont la structure est liée aux processus de croissance.

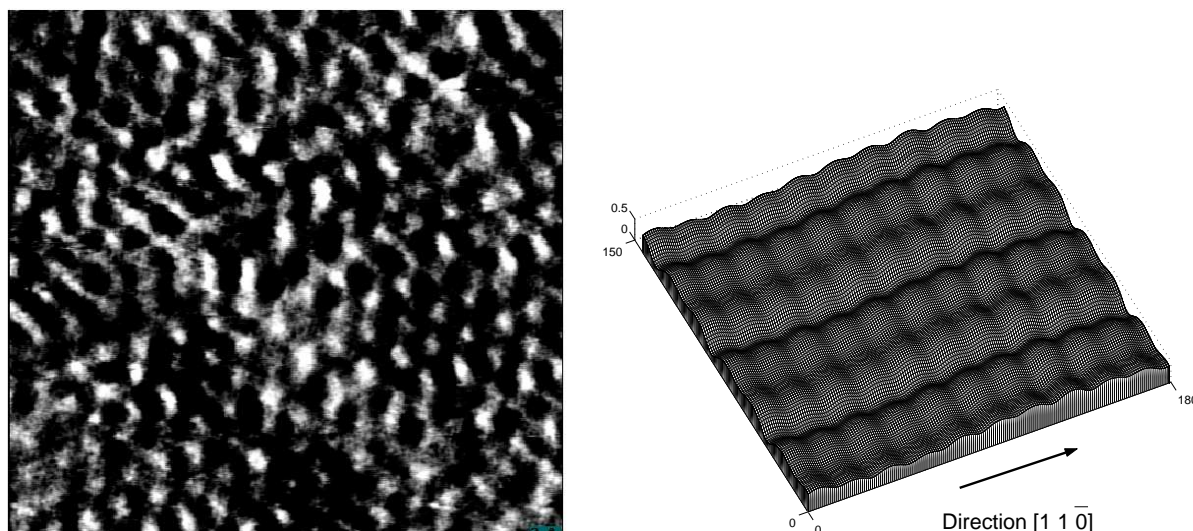


FIG. 5.14 – Comparaison entre une image STM expérimentale (à gauche) avec résolution atomique d'un dépôt 4 M.C. (image filtrée par un filtre $1/f$) et d'une image simulée à partir de nos calculs par la méthode de Tersoff-Hamann (à droite). Les distances sont données en Å. Les ronds représentent des positions atomiques et les lignes les rangées de plus grande densité. On a représenté une surface de taille $27.5 \times 21.18 \text{ Å}^2$ pour l'image STM simulée.

Cependant, à l'aide de ces images on est capable de calculer la distance moyenne entre Pd de cette surface dans la direction $[1 \bar{1} 0]$: on obtient des distances moyennes entre Pd de 2.7 Å tout à fait en accord avec notre modèle.

Pour les dépôts plus importants, les images STM montrent des structures sans corrugation détectable dans la direction $[1 \bar{1} 0]$ et présentant une structure de rangées dimérisée en surface.

5.2.3 Conclusion

Les expériences STM et de diffraction X en incidence rasante sur les dépôts de 4M.C. sont en très bon accord avec les structures trouvées théoriquement. Elles semblent confirmer la structure proposée avec ces deux reconstructions présentes dans les deux directions $[1 \bar{1} 0]$ et $[0 0 1]$ qui rendent aux Pd de surface une distance inter-Pd proche de leur paramètre massif et entraînent un appariement des rangées adjacentes deux par deux.

Maintenant que nous avons montré que les structures des surfaces reconstruites 11×2 sont en accord avec les résultats expérimentaux, il est intéressant de comprendre la raison de l'appariement alternée de nos rangées. En effet, la surface de Pd(110) ne reconstruit pas spontanément. Mais, pour comprendre le phénomène qui conduit à cette reconstruction, nous devons construire un système modèle, car il est impossible d'utiliser les surfaces $N \times 2$ directement du fait de leur grande taille.

5.3 Surface modèle pour les dépôts épais

Les dépôts de 4 M.C. de Pd sont relativement épais. Les Pd de surface se retrouvent à une distance de plus de 6 Å des premiers Ni du substrat. On s'attend donc que l'effet des Ni sur la structure électronique des Pd proches de la surface soit faible. L'effet des Ni est a priori d'autant plus faible que Pd et Ni ont des structures électroniques proches limitant les transferts électroniques d'un type d'atome vers l'autre. L'effet principal du substrat est alors d'induire une contrainte sur la partie Pd et de maintenir les atomes de Pd d'interface en quasi-épitaxie.

5.3.1 Structure du modèle

Description du modèle

Nous avons modélisé nos dépôts 4 M.C. par un feuillet composé uniquement de Pd, de manière à éliminer l'influence possible du Ni. Nous utilisons une cellule élémentaire présentant deux surfaces

(110) (de chaque côté du “slab”). Cette cellule est doublée dans la direction $[0\ 0\ 1]$. On utilise 9 couches de Pd symétriques par rapport au plan contenant la couche centrale. La symétrie de la cellule élémentaire est \mathcal{D}_{2h} . Cependant, dans la direction $[0\ 0\ 1]$ la symétrie de translation élémentaire est brisée de manière à permettre les reconstructions de type pairing-buckling et d’éviter une convergence contrainte (par symétrie). Les atomes de Pd du plan central sont maintenus fixes aux coordonnées réduites dans cette cellule respectivement $(0,0.25,0)$ et $(0,0.75,0)$. De cette manière, on tient compte du maintien en site épitaxial imposé par le substrat Ni. Tous les autres atomes sont admis à relaxer. Enfin, on utilise un vide entre atomes de surface de 12 Å. (On a représenté une cellule élémentaire dans la figure 5.15).

Les vecteurs de répétition (x et y) de notre cellule élémentaire dans les directions $[1\ \bar{1}\ 0]$ et $[0\ 0\ 1]$ sont modifiés au cours de cette étude de manière à simuler la contrainte provenant de l’épitaxie sur une surface de Ni(110).

Comparaison structurale

Pour tester la qualité de ce modèle, dans un premier temps, nous le comparons à la structure 11x2 obtenue précédemment. Pour cela, nous imposons aux vecteurs de répétition dans la direction $[1\ \bar{1}\ 0]$ une valeur de 2.74 Å et dans la direction $[0\ 0\ 1]$ de 2x3.53 Å. Ces paramètres correspondent respectivement à la distance moyenne dans la direction $[1\ \bar{1}\ 0]$ entre Pd et au vecteur de répétition dans un dépôts de 4M.C. reconstruit 11x2.

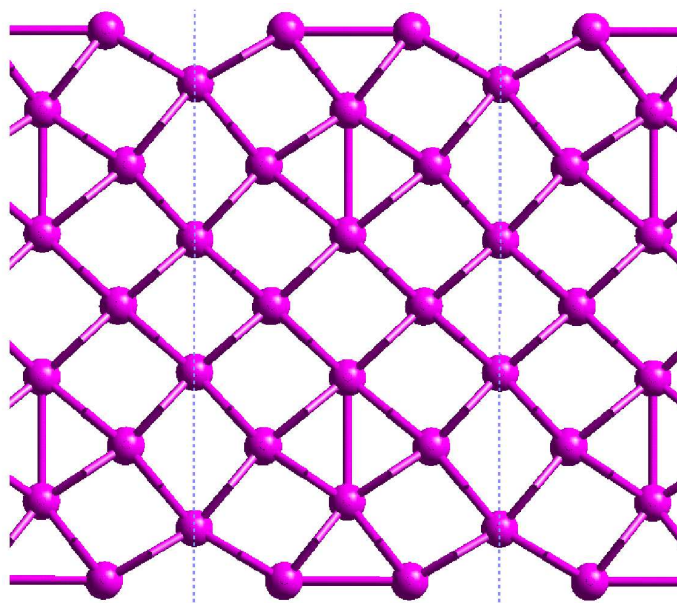


FIG. 5.15 – Vue dans la direction $[0\ 0\ 1]$ du slab modèle des structures Nx2 obtenue pour le paramètre $x=2.74$ Å et $y=7.06$ Å. La cellule unité est représentée par les pointillés.

On laisse alors la cellule relaxer vers son équilibre. On obtient alors la structure présentée dans la figure 5.15. Cette structure ressemble énormément à notre structure 11x2, 4M.C. (voir fig. 5.1). On trouve dans ce modèle un appariement des rangées de surfaces de 2.90 Å : cette valeur est très proche de la valeur d’appariement moyen des rangées dans les surfaces 11x2 (2.89 Å). De même, les éléments géométriques de la cellule modèle sont comparés aux paramètres moyens de la structure 11x2 dans le tableau 5.1. On observe une très bonne description des paramètres géométriques de la partie Pd des structures 11x2 par notre modèle, avec une légère sous estimation des buckling et légère surestimation des pairing. Ces différences s’expliquent par notre condition aux limites qui impose que les Pd de centre de cellule de notre modèle soient fixés à une distance de 3.53 Å les uns des autres dans la direction $[0\ 0\ 1]$.

La description géométrique de ce modèle étant correcte, il reste à comparer les propriétés électroniques.

Éléments de géométrie	Distance (modèle) (Å)	Distance (11x2) (Å)
Pairing (4)	2.90	2.89
Buckling (3)	0.62	0.65
Pairing (2)	3.17	3.11
Buckling (1)	0.12	0.18
Pairing (-1)	3.53	3.43

TAB. 5.1 – Comparaison des éléments de géométrie entre un système modèle et la structure 11x2 (paramètres moyens)

5.3.2 Comparaison des propriétés électroniques

Nous comparons la LDOS des atomes de Pd de surface du modèle avec celle d'une structure 11x2. Les LDOS respectives sont présentées dans la figure 5.16.

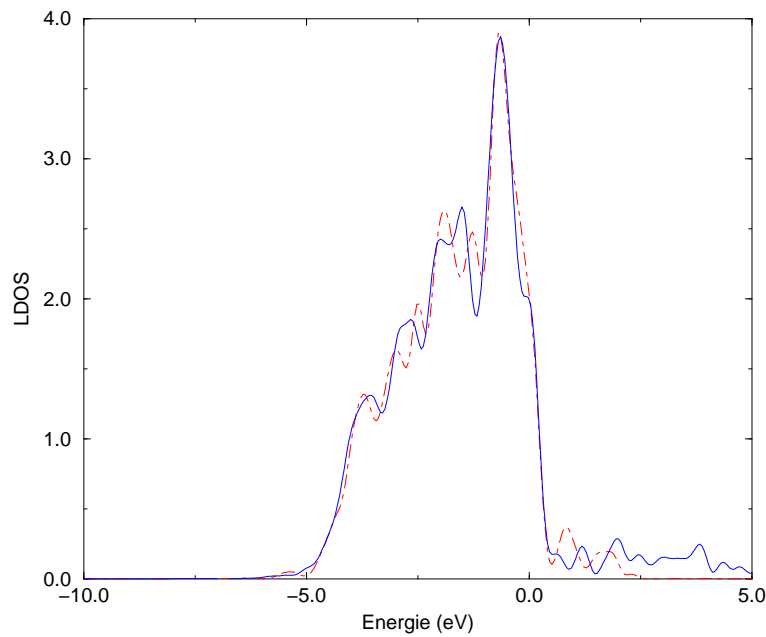


FIG. 5.16 – Comparaison entre les LDOS d'un atome de surface dans une structure 11x2 (en pointillé) et dans une structure modèle (trait continu). L'énergie est référencée au niveau de Fermi.

Les LDOS des structures 11x2 et modèle sont très proches. La largeur de bande est identique pour les deux structures. Un même pic de densité d'état est présent juste sous le niveau de Fermi et tous les autres pics sont décrits à des déplacements de quelques dizaines de meV près.

De plus, on a calculé les descripteurs électroniques $\eta_1 = -6.89$ eV et $\eta_2 = 1.212$ eV pour le modèle qui sont comparables aux descripteurs moyens de la structure 11x2 : $\eta_1 = -6.83$ eV et $\eta_2 = 1.210$ eV. Les propriétés électroniques moyennes sont donc très proches. Même la position moyenne de bande par rapport au niveau du vide est correctement reproduite.

En conclusion, le modèle de structure 4 M.C. reproduit bien à la fois la structure géométrique et électronique des structures 11x2 calculées, même s'il ne prend pas en compte la dispersion des distances dans la direction $[1 \bar{1} 0]$. On peut donc utiliser ce modèle pour étudier la raison des reconstructions à rangées appariées dans les dépôts.

5.4 Comprendre la reconstruction

Nous avons vu précédemment que la reconstruction dislocative dans la direction $[1 \bar{1} 0]$ permet de relaxer une grande partie de la contrainte épitaxiale. Elle permet le passage de 11 atomes de Ni par rangée et cellule élémentaire dans le substrat à 10 atomes de Pd en surface, ce qui permet aux Pd d'augmenter leur distance inter-Pd de manière à diminuer la contrainte compressive de surface.

Par contre, l'appariement des rangées observé dans la direction $[0 0 1]$ est un phénomène qui n'a pas d'explication simple, a priori. D'autant plus que cet appariement n'apparaît pas pour toutes les structures des dépôts 4M.C.. Ainsi, si la structure 11×2 et la structure épitaxiale présentent un tel appariement, la structure 7×2 converge vers une 7×1 . La seule différence entre ces trois cellules est la distance moyenne entre Pd dans la direction $[1 \bar{1} 0]$ (i.e. la contrainte résiduelle). Donc, cette reconstruction dans la direction $[0 0 1]$ risque d'être dépendante des paramètres dans la direction perpendiculaire.

La cellule modèle que nous venons de définir dans la partie précédente vas être l'outil de choix pour comprendre les mécanismes mis en jeu dans cette reconstruction.

5.4.1 Étude de la déformation dans la direction $[0 0 1]$

La surface parfaite de Pd(110) est connue pour ne présenter aucune reconstruction du type appariement de rangée. La principale différence entre cette surface pure de Pd et les surfaces Pd/Ni(110), 4M.C. est la distance moyenne inter-Pd dans la direction $[0 0 1]$. Aussi, nous avons étudié l'effet d'une déformation de notre cellule élémentaire modèle dans la direction $[0 0 1]$: nous avons utilisé un demi-vecteur de répétition $y/2$ compris entre 3.97 Å (paramètre DFT du Pd massif) et 3.53 Å (paramètre d'épitaxie sur le Ni(110)). Le vecteur de répétition dans la direction $[1 \bar{1} 0]$ a été maintenu dans un premier temps à $x=2.50$ Å (paramètre d'épitaxie sur le Ni). Le même calcul pour une cellule 1×2 maintenue par symétrie en site épitaxial (pas de reconstruction) a été réalisé. La variation et les différences d'énergie pour ces deux structures sont présentées dans la fig. 5.17.

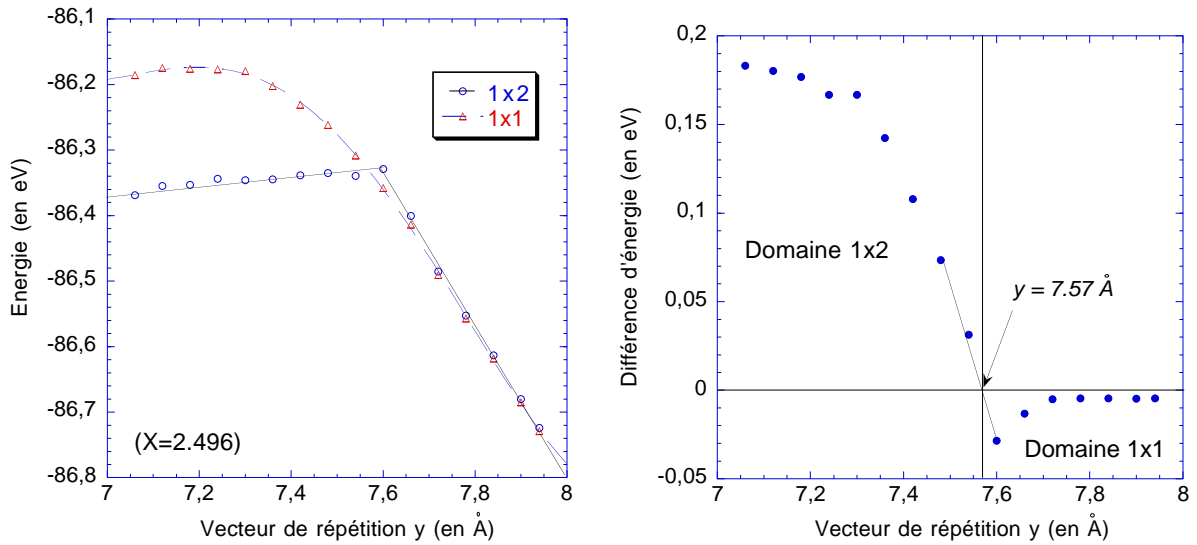


FIG. 5.17 – Évolution des énergies de cellules modèle 1x1 et 1x2 au cours d'une déformation selon y avec $x=2.496$ Å (à gauche). Différence d'énergie entre ces deux structures (à droite).

La structure 1×2 est stable pour $x=2.496$ Å, lorsque $y < 7.57$ Å. Pour un y supérieur à cette valeur la structure 1×1 est la structure stable. Il y a donc une transition de phase entre structure 1×1 et 1×2 à ce paramètre de déformation. On constate de plus une discontinuité brutale de la pente de la courbe d'énergie de la structure 1×2 . Pour $y < 7.57$ Å, cette pente est positive donc la structure 1×2 est en tension, par contre pour $y > 7.57$ Å la pente est négative, la structure est en compression : on passe d'une contrainte de surface de $\sigma_{yy} = 0.110 \text{ eV.Å}^{-2}$ (pour une surface et pour $y=7.54$ Å) à $\sigma_{yy} = -0.157 \text{ eV.Å}^{-2}$ (pour une surface et pour $y=7.72$ Å). Les surfaces (110) à un tel paramètre de déformation devraient être en compression comme c'est le cas pour $y > 7.57$ Å. Or avec une déformation supérieure en compression de notre surface, on obtient une contrainte qui devient tensile.

C'est à dire que globalement notre cellule tend à diminuer son paramètre de répétition y pour diminuer son énergie : tout se passe comme s'il y avait création de liaisons dans la direction $[0\ 0\ 1]$.

Il existe donc une modification forte des propriétés de la 1×2 près de 7.57 \AA , qui laisse penser à une transition de phase du premier ordre pour la structure 1×2 . On peut voir cet effet dans la structure de la cellule en regardant l'appariement de surface (voir fig. 5.18).

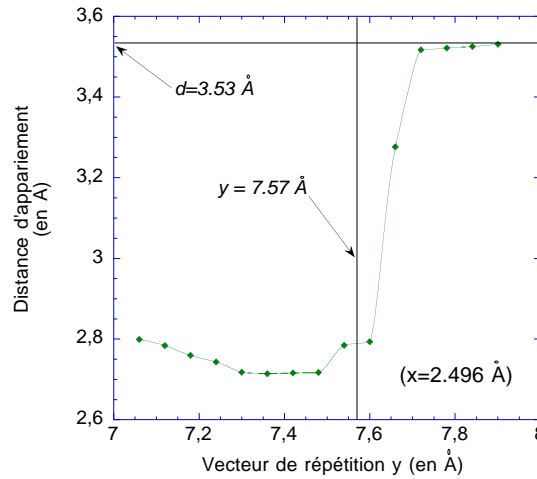


FIG. 5.18 – Appariement de surface en fonction d'une déformation y dans la direction $[0\ 0\ 1]$ pour $x = 2.496\text{ \AA}$.

Après 7.66 \AA l'appariement disparaît rapidement et la structure converge vers une 1×1 . La zone $y = 7.57\text{--}7.66\text{ \AA}$ est donc une zone de métastabilité de la structure 1×2 et la zone $y > 7.66\text{ \AA}$ est une zone d'instabilité où la structure 1×2 ne connaît pas de minimum local permettant de converger vers la structure.

On peut reprendre cette étude pour une structure cette fois maintenue au paramètre $x = 2.80\text{ \AA}$ (paramètre du Pd massif en DFT). La figure 5.19

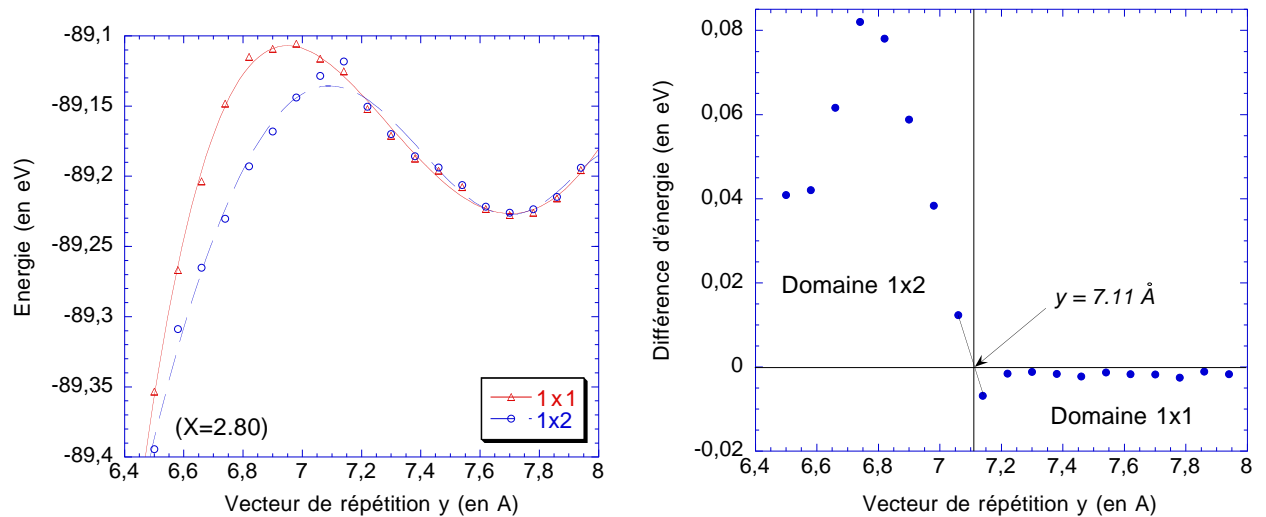


FIG. 5.19 – Évolution des énergies d'une cellule modèle 1×1 et 1×2 au cours d'une déformation selon y avec $x = 2.80\text{ \AA}$ (à gauche). Différence d'énergie entre ces deux structures (à droite).

Pour ce paramètre de $x = 2.80\text{ \AA}$, on trouve un comportement identique avec une zone de stabilité de la structure 1×1 ($y > 7.11\text{ \AA}$) et une zone de stabilité de la 1×2 à forte déformation ($y < 7.11\text{ \AA}$). Pour $y > 7.14\text{ \AA}$, la 1×2 devient instable rapidement et converge vers la 1×1 . Pour une déformation en x moins importante le y limite de stabilité diminue de 7.57 à 7.11 \AA .

De plus les courbes d'énergie présentent un minimum en 7.7 \AA , qui correspond à la valeur non contrainte du slab dans la direction $[0\ 0\ 1]$ avec un $x = 2.80\text{ \AA}$. Par contre on s'aperçoit que les courbes

d'énergie de la 1x2 et de la 1x1 tendent pour les petits y vers une structure plus stable que la structure non contrainte à $x=2.80$ Å et $y=7.7$ Å. Pour étudier cette limite, nous avons laissé une cellule 1x2 converger vers ce minimum en permettant aux paramètres de cellule de se modifier. On trouve alors que ce minimum correspond aux paramètres $x=2.7$ Å et $y=2 \times 2.7$ Å, qui correspondent à une surface (100) (voir figure 5.20). Cette surface n'est plus appariée et son énergie est -89.723 eV et est donc plus stable que la surface (110) car c'est une surface dont la coordinnence des atomes est plus importante (8 voisins dans une (100) contre 7 dans une (110)).

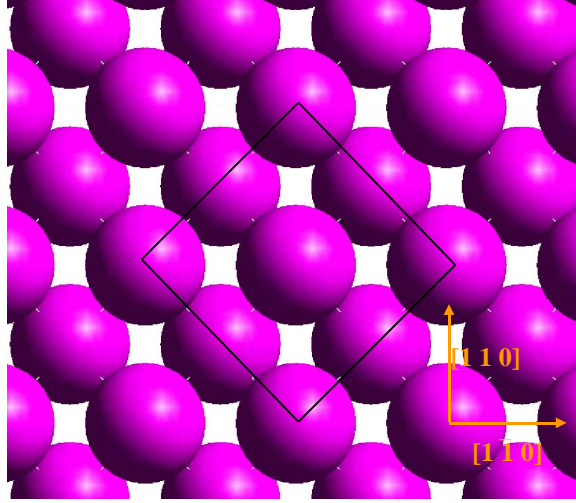


FIG. 5.20 – Structure de la surface (110) vers laquelle notre système cellule converge spontanément pour les petits y . On a représenté la maille conventionnelle de la surface (100)

Les structures appariées apparaissent comme des structures normalement instables proches de l'état de transition transformant une surface (110) en surface (100). Ces structures appariées ne sont stables que grâce au substrat Ni qui maintient la déformation. Elles correspondent à des états de surface que l'on ne peut pas rencontrer sur du Pd pur.

Le changement du paramètre x influe beaucoup sur la zone de stabilité de la structure 11x2. Aussi, il est intéressant de faire une étude en fonction de ce paramètre x .

5.4.2 Étude de la déformation dans la direction $[1 \bar{1} 0]$

Nous avons vu que l'influence de la distance moyenne Pd-Pd dans la direction $[1 \bar{1} 0]$ sur la structure des 4 M.C. est importante : la 7x2 converge vers une 7x1, alors que la 11x2 et la 4 M.C. épitaxique présente la reconstruction appariée. Or, dans la 7x1 la distance moyenne Pd-Pd est de 2.91 Å alors que dans la 11x2 et l'épitaxique elle est respectivement de 2.74 et 2.496 Å. On trouve aussi comme nous l'avons vu une corrélation entre cette distance Pd-Pd et l'appariement moyen. Une courte distance Pd-Pd semble favoriser la reconstruction appariée.

Pour étudier cet effet, nous utilisons notre cellule modèle en imposant au vecteur de répétition y la valeur de $2 \times 3.53 = 7.06$ Å. Cette valeur est celle de l'épitaxie en site sur du Ni(110). Nous modifions alors le vecteur de répétition x dans la direction $[1 \bar{1} 0]$ de 2.50 Å (paramètre d'épitaxie sur le Ni(110)) à 2.94 Å. Nous avons présenté les variations et les différences d'énergie des cellules 1x1 et 1x2 dans la figure 5.21.

Les courbes d'énergie, contrairement à ce qui a été observé dans la direction perpendiculaire, sont simplement des courbes en U avec un minimum vers $x=2.86$ Å. Ce minimum correspond à la taille de cellule associée à la contrainte $\sigma_{xx} = 0$ eV.Å⁻² pour un paramètre $y=7.06$ Å. Les énergies associées à la déformation de $x=2.50$ à 2.80 Å sont d'un ordre de grandeur supérieur aux énergies associées à la déformation de $y = 7.06$ à 7.90 Å. Les déformations selon x ont un coût énergétique beaucoup plus important que les déformations selon y : la direction x correspond à une direction de densité d'atome maximale. On ne pourra jamais avoir de déformation x très importante sans reconstruction de la surface. Par contre, même une forte déformation selon y de nos Pd sera possible sans que l'énergie emmagasinée soit suffisante pour initier une reconstruction de type dislocative afin de libérer une forte contrainte.

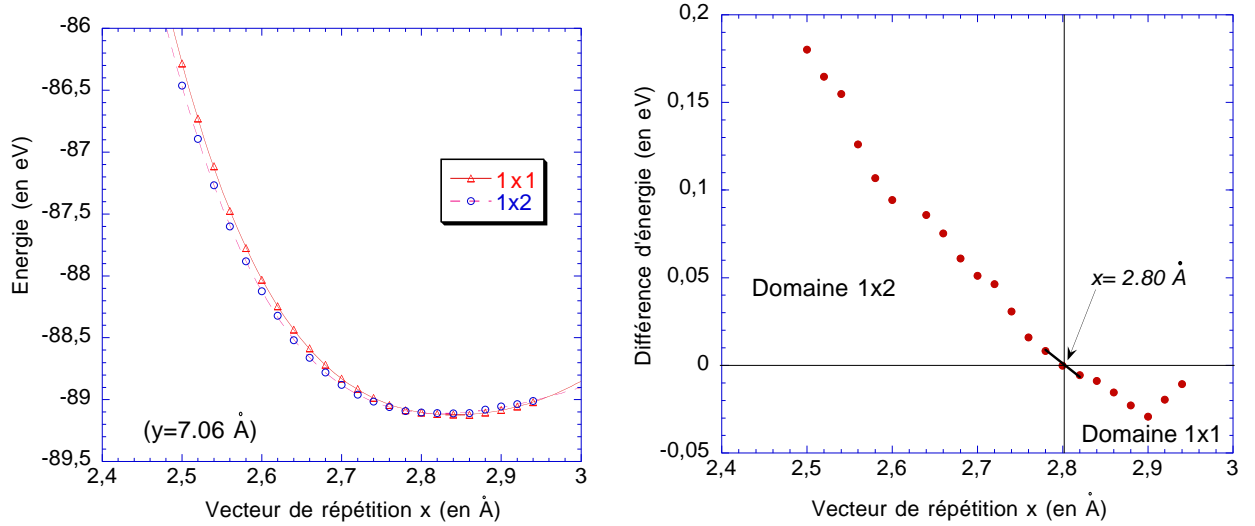


FIG. 5.21 – Évolution des énergies d'une cellule modèle 1x1 et 1x2 au cours d'une déformation selon y avec $x=7.06$ Å (à gauche). Différence d'énergie entre ces deux structures (à droite).

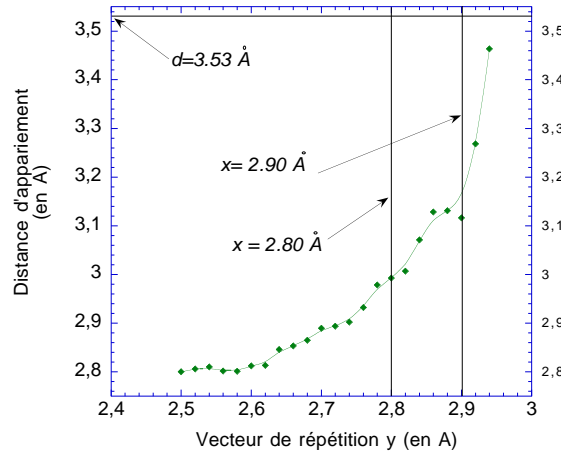


FIG. 5.22 – Appariement de surface en fonction d'une déformation x dans la direction $[0\ 0\ 1]$ pour $y=7.06$ Å.

Il n'y a aucune discontinuité de la contrainte. La courbe de différence d'énergie nous donne deux domaines : pour $x > 2.80$ Å, on trouve la 1x1 comme structure stable et pour $x < 2.80$ Å, la 1x2. Il y a donc un caractère critique associé avec la distance x , mais cette fois ci le changement de phase se fait sans discontinuité de pression.

L'étude de l'appariement de surface en fonction du paramètre x à $y=7.06$ Å est présentée dans la figure 5.22. La structure 1x2 est métastable entre 2.8 et 2.9 Å avant de converger vers la structure 1x1. La variation de distance d'appariement est pratiquement continue avec la variation de x , contrairement à la variation de l'appariement avec y qui présentait une importante discontinuité.

De plus, nous avons vu dans la fig. 5.4 que dans la structure 11x2 calculée, il existait une dépendance entre l'appariement et la distance locale entre Pd dans la direction $[1\ \bar{1}\ 0]$. Or, dans notre modèle 1x2, on retrouve exactement cette dépendance avec une augmentation de l'appariement avec la diminution de la distance x pour le paramètre $y=7.06$ Å identique à celui de la 11x2.

Si, on répète cette étude pour un paramètre $y = 7.94$ Å (paramètre du Pd), on ne trouve aucune structure 1x2 stable pour x compris entre 2.50 et 2.90 Å. Ceci est cohérent avec le non appariement des surfaces de Pd(110).

La reconstruction 1x2 semble donc dépendre de la déformation en y , mais aussi en x . Pour obtenir une reconstruction en rangée appariée, il faut donc se trouver dans une gamme de déformations (x, y) qui permet la stabilité de la structure. La transformation d'une structure 1x2 en 1x1 par modulation

de x semble être un changement de phase du second ordre alors que la transformation par modulation de y semble être du premier ordre.

Ces structures 1×2 sont donc une phase normalement instable stabilisée par contrainte épitaxiale.

5.4.3 Variation du volume

Un dernier point intéressant dans l'étude de la variation des structures avec la déformation est l'étude de la variation de volume. Au premier ordre le volume d'un métal est constant, mais pour des déformations importantes, le volume total peut varier. On a représenté sur la figure 5.23 les variations du volume du feuillet pour certaines familles de déformations.

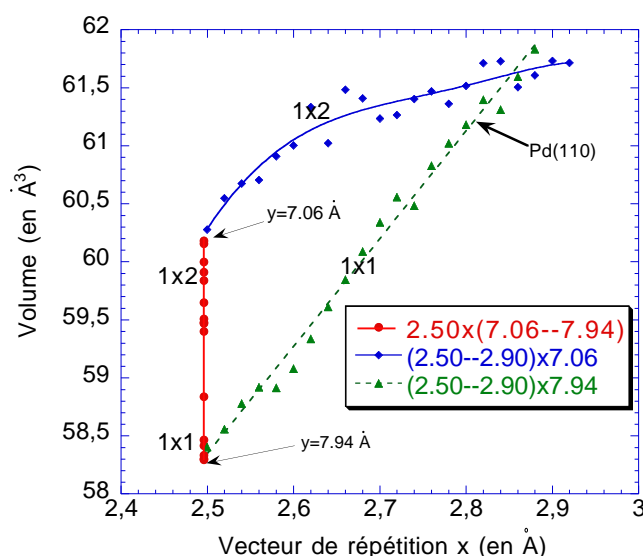


FIG. 5.23 – Appariement de surface en fonction d'une déformation x dans la direction $[0\ 0\ 1]$ pour $y=7.06\text{ Å}$.

Sur cette figure, on constate deux principaux points : d'une part lorsque l'on diminue le paramètre x , le volume de cellule diminue, d'autre part lorsque l'on diminue le paramètre y , au contraire le volume augmente. De plus, si la déformation d'une structure 1×1 induit un comportement linéaire de la variation de volume, ce n'est pas le cas pour la 1×2 .

Ces comportements différents d'une part de la 1×1 et 1×2 et d'autre part des déformations selon x et y laissent penser que l'organisation des liaisons est différente dans la 1×1 et la 1×2 et que les déformations x et y induisent une réponse fort différente de la part du système.

Aussi, maintenant que nous avons vu que les structures 1×2 étaient des structures stables pour toute une gamme de déformations, nous allons tenter de comprendre les raisons d'un tel comportement.

5.4.4 Mécanismes de la reconstruction

Nous avons vu précédemment qu'il existait une gamme de déformation où la reconstruction à rangée appariée 1×2 était stable. Il est maintenant important de comprendre d'où vient cette stabilité.

Analyse géométrique

Un premier élément de réponse provient directement de la structure d'une cellule 1×1 déformée selon la direction $[0\ 0\ 1]$ (voir la fig. 5.24).

La déformation selon y induit la rupture dans une cellule 1×1 des liaisons entre les Pd d'une couches N et $N+2$, $N-2$: les Pd maintiennent une distance de liaison avec un maximum de voisins i.e. avec les 8 atomes de la couche $N+1$ et $N-1$ ce qui impose la rupture des 2 autres liaisons. La coordinence des atomes de Pd tombe donc à 6 en surface et 10 dans le centre de cellule. Par contre l'appariement dans les cellules 1×2 permet aux atomes de surface de conserver une coordinence de 7 identique à une surface (110) et aux atomes plus massiques de se rapprocher de la coordinence massive avec 11-12 liaisons par atomes.

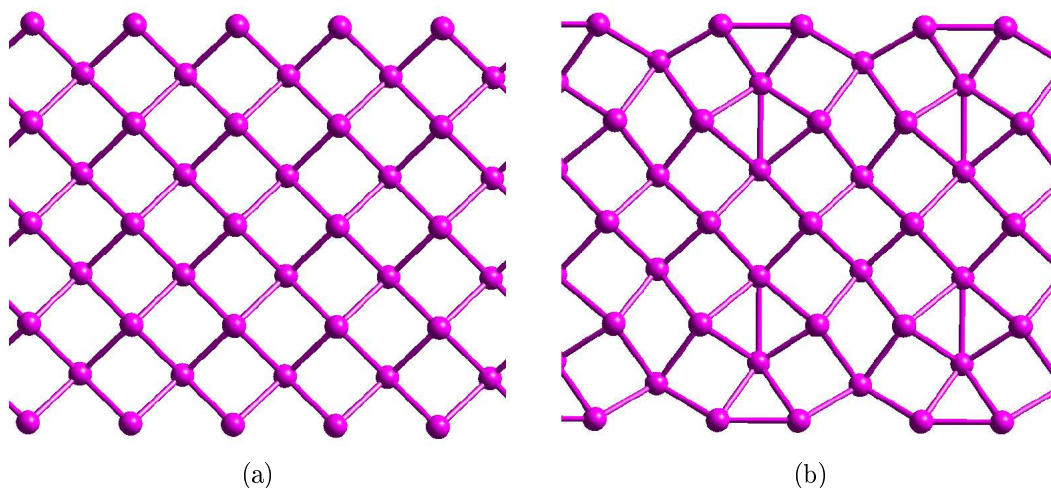


FIG. 5.24 – (a) Vue d'un feuillet modèle 1x1 dans la direction $[0\ 0\ 1]$, paramètres $x=2.50\text{ \AA}$ et $y = 7.06\text{ \AA}$. (b) Vue d'un feuillet 1x2 modèle dans la direction $[0\ 0\ 1]$, paramètres $x=2.50\text{ \AA}$ et $y = 7.06\text{ \AA}$

Du point de vue structure, la structure appariée 1x2 permet une coordination des atomes de Pd plus importante que celle des structures 1x1 et donc est la structure la plus stable lors d'une déformation. Cette reconstruction peut être vue comme une transformation vers une coordination plus importante.

On peut de cette manière aussi expliquer l'effet de la déformation selon x . Lorsque x décroît, le volume atomique reste relativement constant, ce qui impose une dilatation des plans inter atomiques. En raison du simple paramètre géométrique les distances du plan N au plan $N+1$ varient moins que la distance du plan N à $N+2$. Donc, encore une fois, les atomes vont perdre la liaison entre N et $N+2$ qui diminue leur coordination. La reconstruction 1x2 permet d'augmenter leur coordination.

Analyse électronique : direction $[0\ 0\ 1]$

Cependant une telle vision explique simplement les phénomènes observés, mais est insuffisante pour décrire dans le détail l'effet de ces déformations sur la structure électronique.

Dans un premier temps nous avons étudié l'influence d'une déformation selon y sur la densité électronique. Pour cela nous prenons une cellule modèle 1×2 de paramètres $x=2.496\text{ \AA}$ et $y=7.60\text{ \AA}$. Nous calculons la structure électronique de cette cellule au paramètre $y=7.30$ et $y=7.90$ en maintenant x constant sans permettre de relaxation de géométrie. On rappelle que les densités électroniques et les variations de densité électronique sont des observables du système et sont données exactement par l'approche de Kohn-Sham (si on résout exactement les équations).

On a représenté les isosurfaces (positives et négatives) de la variation de densité électronique (densité $_{y=7.30\text{ \AA}}$ - densité $_{y=7.90\text{ \AA}}$) dans la fig. 5.25.

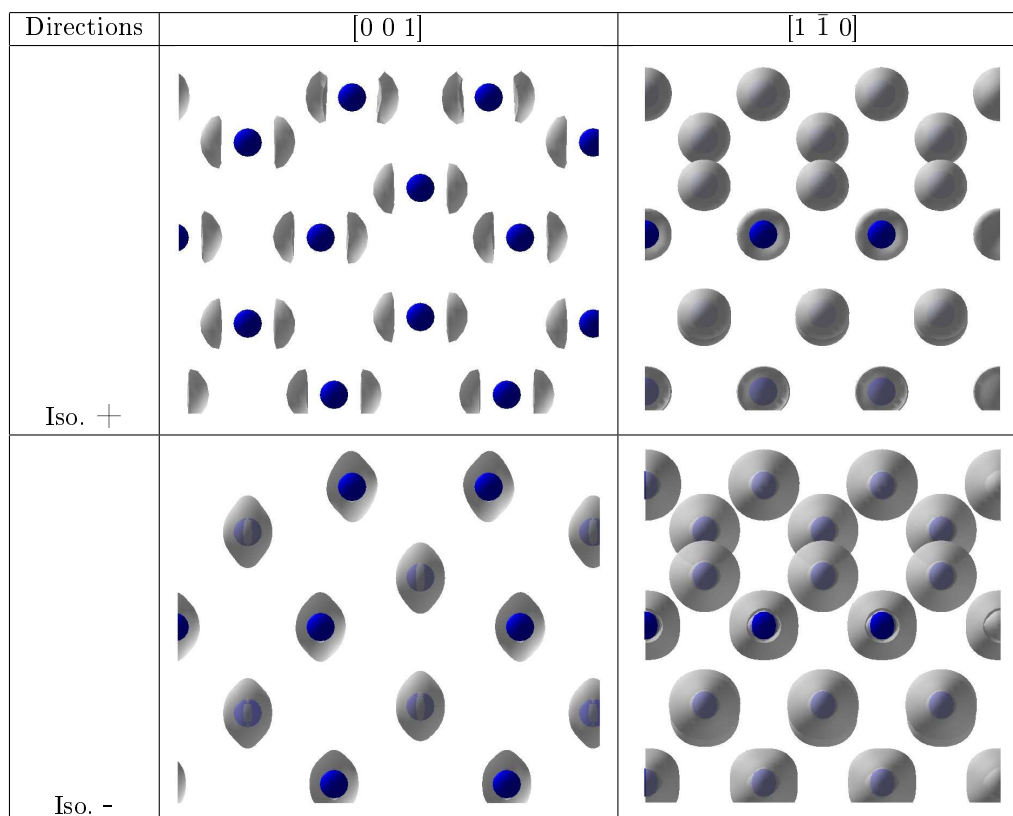


FIG. 5.25 – Isosurfaces positives (en haut) et négatives (en bas) de la différence de densité électronique pour une cellule modèle 1×2 , lors du passage de $y = 7.90$ à 7.30 \AA . On a représenté la projection dans direction $[0\ 0\ 1]$ à gauche et dans la direction $[1\ \bar{1}\ 0]$ à droite. Les sphères noires représentent les positions des atomes de Pd.

Ces courbes d'isodensité montrent la restructuration de la densité électronique lors de la déformation selon y . Il y a passage d'électrons des plans (xz) centré sur chaque Pd vers le centre des segments inter-Pd dans la direction $[0\ 0\ 1]$. Une telle variation de densité électronique est en accord avec la création de liaisons Pd-Pd entre rangées dans la direction $[0\ 0\ 1]$. On constate que les courbes d'isodensité sont semblables en intensité pour tous les atomes de Pd et pas simplement ceux de surface. Cette reconstruction appariée est donc une reconstruction qui touche la totalité des atomes de Pd et ne se limite pas à la surface qui est pourtant la zone la plus déformée.

Nous avons calculé les DOS correspondantes aux cellules précédentes (voir fig. 5.26). L'effet principal de la déformation est d'élargir la bande et de diminuer l'énergie moyenne de cette bande lors d'une diminution de y . Cet effet a déjà été rencontré au chapitre IV. On constate aussi l'éclatement de pics (vers -4 eV et -0.5 eV) lors du passage de $y=7.90$ à 7.30 \AA . L'éclatement de ces pics avec la déformation laisse penser à un mécanisme classique de type Peierls comme moteur de l'appariement. Cependant, le mécanisme de Peierls se rencontre pour des bandes demi-remplies, ce qui est loin d'être le cas ici où au contraire la bande est quasi pleine.

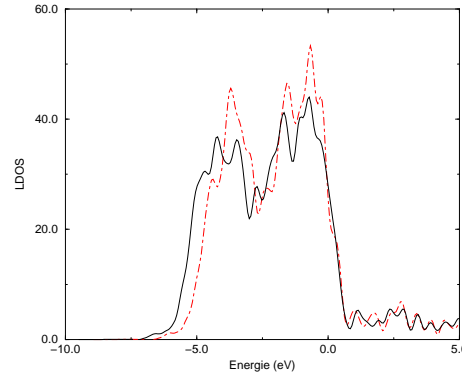


FIG. 5.26 – Variation de la DOS totale de notre feuillet de Pd modèle 1x2, lors d'une déformation de $y=7.90\text{\AA}$ (en pointillé) et $y=7.30\text{\AA}$ (trait continu). x est maintenu à 2.50\AA

Pour comprendre plus finement les mécanismes mis en jeu, nous avons calculé l'évolution de la LDOS projetée sur les harmoniques sphériques centrées sur un atome de troisième couche par rapport à celle de surface.

On a représenté les Ldos projetées sur les orbitales d_{yz} et d_{xy} qui ont la symétrie de la déformation sur la fig. 5.27.

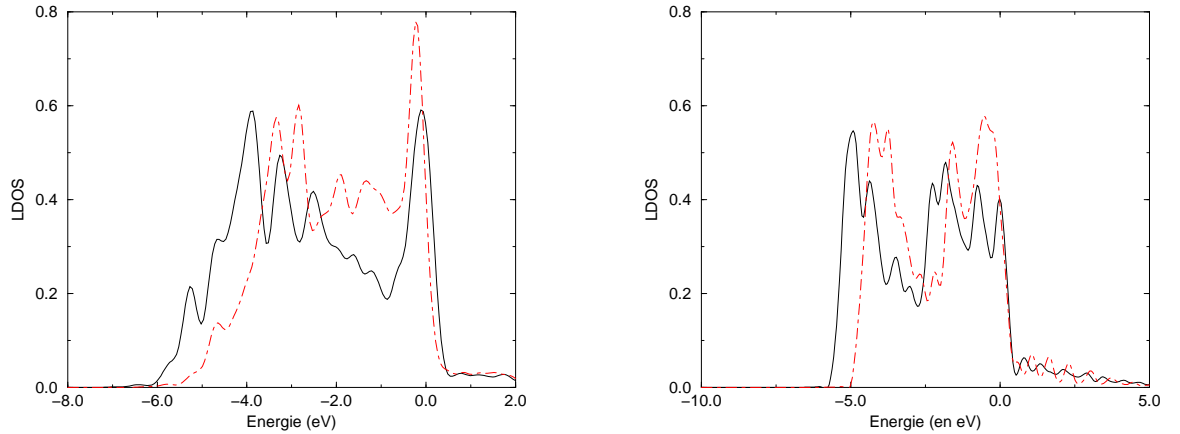


FIG. 5.27 – Densité d'états projetée sur l'orbitale d_{yz} (à gauche) et d_{xy} (à droite) pour les paramètres $y=7.06\text{\AA}$ (trait continu) et $y = 7.90\text{\AA}$ (pointillé).

On constate alors que l'orbitale d_{yz} , principalement, perd des électrons et que les orbitales s et p principalement, en gagnent.

Pour ces deux orbitales les bandes associées deviennent plus larges et ont des énergies moyennes qui diminuent avec la déformation selon y : ce comportement est identique à celui observé au chapitre précédent qui liait la contrainte et la position et largeur de bande moyennes. La modification de l'orbitale d_{yz} est la plus marquée avec une très forte diminution de densité d'états dans la zone $-0.5 - -2.5\text{ eV}$ en dessous du niveau de Fermi. Cette forte modification peut être expliquée par la symétrie de l'orbitale d_{yz} qui lui permet d'intervenir à la fois pour le pairing et le buckling.

Le rapprochement des rangées permet l'interaction des orbitales d_{yz} et d_{xy} de chaque rangée (les interactions croisées $d_{yz} - d_{xy}$ sont nulles par symétrie) : il y a possibilité de formation de liaisons entre Pd de deux rangées différentes. Cette interaction entre rangée stabilise les configurations liantes et destabilise les configurations anti-liantes ainsi créées qui montent en énergie : ces interactions anti-liantes entre rangées peuvent passer au dessus du niveau de Fermi. Ceci induit une perte de charge

de ces orbitales (forte pour la d_{yz} : de l'ordre de grandeur de 0.05 électron). De plus, le passage des contributions antiliantes au dessus du niveau de Fermi permet le renforcement la liaison entre Pd dans la direction $[0\ 0\ 1]$.

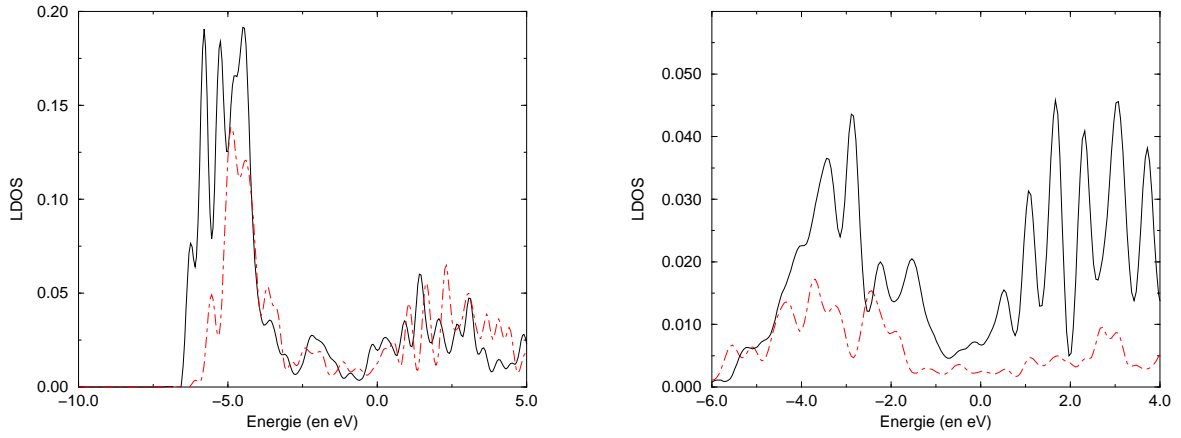


FIG. 5.28 – Densité d'état projetée sur l'orbitale s (à gauche) et p_y (à droite) pour des contributions liantes (trait continu) et antiliantes (pointillé) obtenues par projection sur combinaison linéaire liante et antiliante des orbitales s et p sur deux atomes de rangées différentes. On utilise $y=7.90\text{ \AA}$ et $x=2.50\text{ \AA}$.

Globalement l'échange d'électrons entre orbitales d ne suffit pas à expliquer la formation de paires et l'augmentation de charge observée entre Pd de rangée. Il faut prendre en compte les contributions des bandes s et p (principalement p_y qui a la symétrie de l'interaction). Or ces bandes sont peu remplies comme on peut le voir sur la fig. 5.28 où l'on a tracé les contributions liantes et antiliantes respectivement de la bande s et p_y . Un transfert d'électrons vers la bande p_y qui a un caractère très liante (même si elle a une faible projection près du niveau de Fermi) induit une forte augmentation du caractère liant de la liaison Pd-Pd.

Le mécanisme d'appariement est globalement dû au transfert de charge des bandes d_{yz} et d_{xy} vers les bandes s et p_y . Ce transfert de charge est rendu possible par la distorsion dans ces deux bandes d qui permet l'éclatement des contributions près du niveau de Fermi dont les contributions anti-liantes passent au dessus de ce niveau induisant une diminution de la charge de ces bandes et un renforcement de la liaison entre rangées. Cette charge passe partiellement dans les bandes s et p qui contribuent fortement à la liaison dans la direction $[0\ 0\ 1]$. Ce mécanisme est un mécanisme plutôt inversé au mécanisme de Peierls où la déformation produit une quasi-ouverture de bande et non l'inverse.

Cette interprétation est en accord avec les variations de densité électronique observées. On trouve bien une forte contribution liante d'orbitales de type p_y pour le système qui gagne des électrons. Le système qui perd des électrons est des combinaisons à caractère antiliant des orbitales d_{yz} , d_{xy} et d_{xz} , ce qui donne des contributions électroniques résultantes plutôt centrées sur les atomes de Pd.

Analyse électronique : direction $[1 \bar{1} 0]$

Nous avons donc vu précédemment qu'une déformation selon y favorise la formation de notre structure appariée. Mais, nous avons vu que cet appariement était aussi dépendant de la déformation selon x .

Aussi, de manière à élucider les mécanismes électroniques mis en oeuvre dans ce couplage entre directions nous avons étudié la variation de la densité électronique lors de la déformation d'une cellule modèle 1×2 de paramètres initiaux $x=2.90$ Å, $y=7.06$ Å. aux paramètres $x=2.50$ Å $y=7.06$ Å.. Les isodensités positives et négatives de cette différence sont présentées dans la fig. 5.29

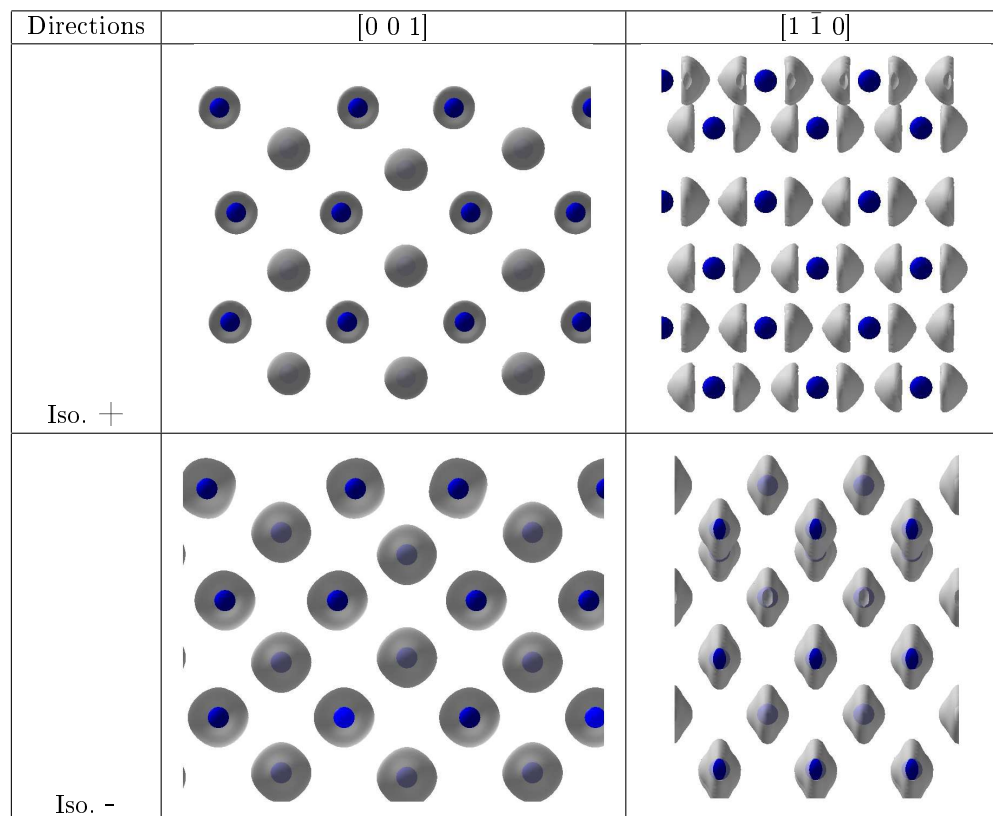


FIG. 5.29 – Isosurfaces positives (en haut) et négatives (en bas) de la différence de densité électronique pour une cellule modèle 1×2 , lors du passage de $x= 2.90$ à 2.50 Å. On a représenté la projection dans direction $[0 \ 0 \ 1]$ à gauche et dans la direction $[1 \ \bar{1} \ 0]$ à droite. y est maintenu à 7.06 Å

On observe un transfert de charge d'orbitales (à caractère antiliant) centrées sur les Pd plutôt dans le plan (yz) vers des orbitales de type p_x liantes. Cela laisse penser à un renforcement des liaisons dans la direction $[1 \ \bar{1} \ 0]$. La diminution de la densité électronique des orbitales dans la direction $[0 \ 0 \ 1]$ qui ont un caractère plutôt antiliant tendrait aussi à renforcer la liaison entre Pd dans la direction $[0 \ 0 \ 1]$.

Nous avons dans un premier temps calculé la variation de la DOS de ce feuillet au cours de cette déformation. Ces courbes sont présentées dans la figure 5.30.

On observe une augmentation de la largeur de bande et une diminution de la position moyenne de bande plus important que dans le cas de la déformation dans la direction $[0 \ 0 \ 1]$. En effet, la déformation dans la direction x qui une direction de densité atomique maximale entraîne un recouvrement plus important des orbitales atomiques que dans le cas de déformation selon y . L'élargissement de bande est donc plus important.

La variation de la LDOS des orbitales $d_{x^2-y^2}$ et p_x lors de la déformation sont présentés dans la fig. 5.31.

Dans le cas de cette déformation selon x , on s'attend à une perturbation très différente selon l'orientation des orbitales considérées. L'analyse des LDOS des différentes orbitales pour un atome de troisième couche montre un important transfert de charge lors de la déformation de $x=2.90$ vers $x=2.50$ Å des orbitales $d_{x^2-y^2}$ (principalement) vers l'orbitale p_x (principalement) et p_y .

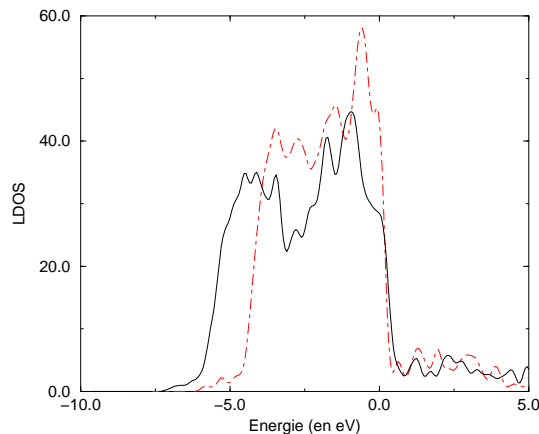


FIG. 5.30 – Variation de la DOS totale de notre slab de Pd modèle 1x2, lors d'une déformation de $x=2.90$ Å (en pointillé) et $x=2.50$ Å (trait continu). y est maintenu à 7.06 Å

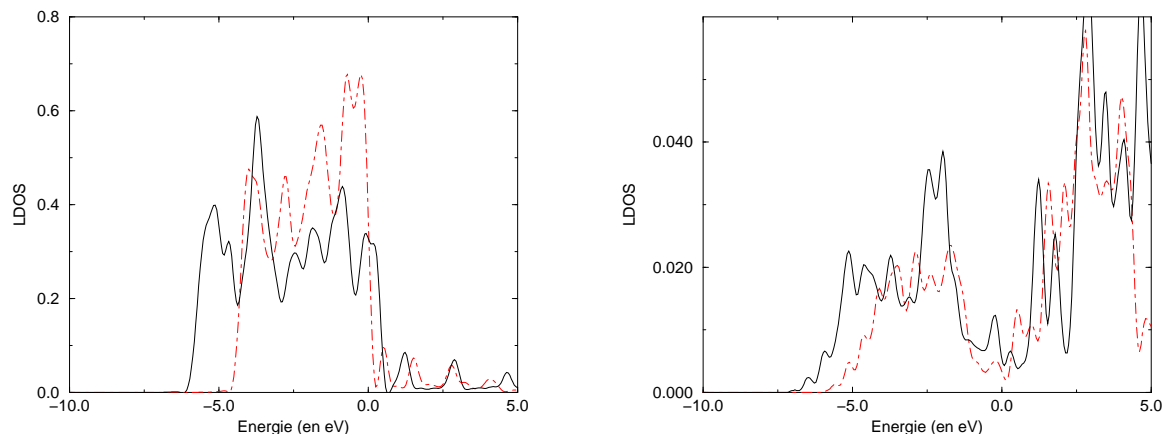


FIG. 5.31 – Variation des LDOS associée à l'orbitale $d_{x^2-y^2}$ (à gauche) et p_x (à droite) lors d'une variation de $x=2.90$ Å (pointillé) à $x=2.50$ Å (trait plein). y est maintenu à 7.06 Å.

L'orbitale $d_{x^2-y^2}$ possède la symétrie de la déformation et donc subit une plus forte augmentation du recouvrement avec les orbitales des atomes voisins dans une rangée. Ceci induit un très fort élargissement de la largeur de bande, plus importants que celui des autres orbitales d. Cela entraîne le passage d'un certain nombre d'états (plutôt très anti-liants) remplis au dessus du niveau de Fermi. L'orbitale $d_{x^2-y^2}$ quasi-remplie perd donc un certain nombre d'électrons.

L'orbitale p_x , elle aussi possède la symétrie de la déformation. Mais la bande p est quasi vide donc l'effet de la déformation est principalement d'élargir la bande p dont de nombreux états vides passent en dessous du niveau de Fermi (voir fig. 5.31). Les niveaux p et principalement le niveau p_x se remplissent.

L'effet de cette variation de charge a pour conséquence d'une part d'augmenter la force de la liaison inter-Pd dans la direction x par remplissage de la bande P_x quasi vide, donc fortement liante. D'autre part, un certain nombre de niveau anti-liants de la bande $d_{x^2-y^2}$ passe au dessus du niveau de Fermi entraînant d'une part le renforcement des liaisons dans la direction x, mais aussi celle de la direction y comme le montre la fig. 5.32

Dans cette figure, nous avons représenté les combinaisons liantes et anti-liantes des orbitales $d_{x^2-y^2}$ pour deux atomes appariés de rangées différentes. Pour $x = 2.90$ Å, la contribution principale en dessous du niveau de Fermi est anti-liante. Pour $x=2.50$ Å, cette contribution anti-liante passe au dessus du

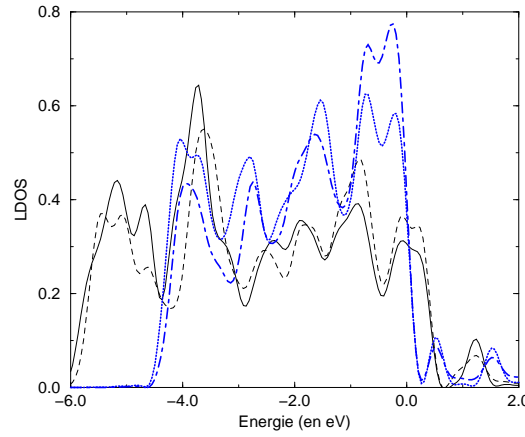


FIG. 5.32 – Combinaisons liantes et anti-liantes (pour l'appariement des rangées) des orbitales $d_{x^2-y^2}$ pour deux atomes de rangées différentes pour $x=2.90$: liantes (en pointillé), anti liante (en trait discontinu avec point), pour $x=2.50$: liantes (en trait plein) anti-liantes (en trait discontinu).

niveau de Fermi, ce qui a pour conséquence d'accroître la force de la liaison inter-Pd de deux rangées différentes.

De plus, une partie de la charge est transférée à les bandes p_x et surtout p_y qui apporte une contribution liante supplémentaire pour l'appariement (bas de bande p) comme le montre la fig. 5.33.

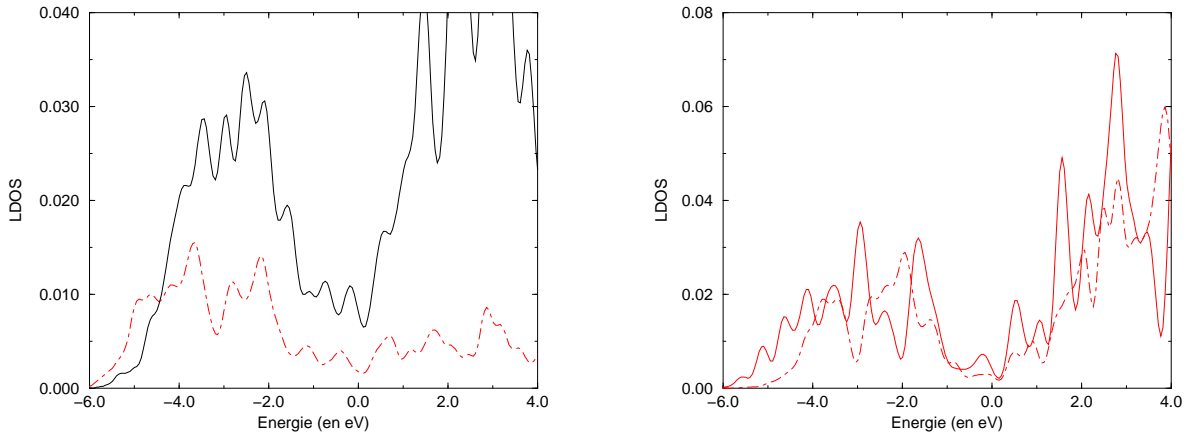


FIG. 5.33 – Contributions liantes et anti-liante pour l'appariement de rangées pour les orbitales p_x (à droite) et p_y (à gauche) pour $x=2.90$ Å. Les contributions liantes sont en trait plein et les anti-liantes en pointillé.

La contribution majoritaire au dessus du niveau de Fermi pour $x=2.90$ Å est une contribution liante pour ces deux types d'orbitales. Ceci induit aussi un renforcement de l'appariement des rangées lors de la charge de ces orbitales.

En conclusion, la déformation dans la direction x induit une variation de l'appariement des Pd par couplage d'une part principalement par la bande $d_{x^2-y^2}$ qui en se vidant d'électrons anti-liants renforce l'appariement et d'autre part transfère ses électrons vers la bande p qui elle aussi contribue au renforcement de cet appariement.

Encore une fois on retrouve le comportement donné par la variation de densité électronique de la fig. 5.29. La bande p_x se remplit et est composée de combinaison liante de p . Les bandes $d_{x^2-y^2}$ (et dz^2) se vide d'électrons anti-liants donc donnent naissance à des contributions centrés sur les Pd

plutôt dans le plan (yz).

5.4.5 Discussion

Si les deux déformations dans la direction x et y ont pour conséquence de renforcer l'appariement des rangées, les mécanismes qui conduisent à cet effet sont forts différents.

Lors de la déformation selon y, c'est une création de liaison Pd-Pd dans la direction $[0\ 0\ 1]$ qui est le moteur de l'appariement et qui permet le transfert d vers p. On s'attend à une transition de phase de premier ordre. Pour une déformation y au dessus de la distance critique, l'interaction entre les orbitales d_{yz} est antiliante pour la formation de paires. Par contre à la distance critique la bande d_{yz} devient liante, ce qui a tendance à augmenter l'appariement qui lui même augmente le caractère liant de la d_{yz} etc. ... Ce type de catastrophe est caractéristique d'un changement de phase d'ordre 1. On retrouve cette discontinuité de liaison entre rangées dans la variation de la contrainte σ_{xx} qui traduit justement le changement du caractère de la liaison.

Par contre, dans le cas de la déformation selon x, la modification dans la force de la liaison entre rangée évolue continûment car n'est plus liée à une création où une destruction de liaison, mais simplement de la position de la bande $d_{x^2-y^2}$ qui évolue continûment avec la déformation x.

Si la surface de Pd ne s'apparie pas alors, l'interaction entre rangées ne permet pas l'éclatement du centre de bande d_{yz} qui alors reste antiliante et est défavorable à la déformation selon y. La conséquence énergétique est donc la déstabilisation de la forme non appariée.

En fin, au cours de cette étude nous avons constaté que les orbitales dz^2 des atomes de surface ont une structure particulière comme le montre la figure 5.34.

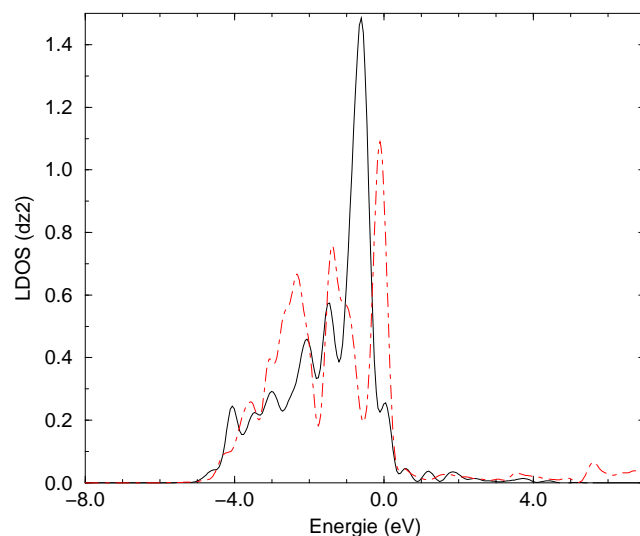


FIG. 5.34 – Ldos sur une orbitale dz^2 d'un Pd d'une surface apparié (trait continu) et d'une surface Pd(110) (trait discontinu).

Les orbitales dz^2 ont un fort caractère atomique avec un pic de densité d'état prononcé juste en dessous du niveau de Fermi. On s'attend à ce qu'une telle particularité modifie assez fortement les propriétés de la surface pour l'adsorption et la réactivité. Nous allons vérifier ces derniers points au cours des chapitres suivants. De plus, nous pouvons utiliser le feuillet modèle 1x2 qui reproduit assez finement à la fois la structure locale et les propriétés électroniques des surfaces réelles 11x2.

Chapitre 6

Adsorption de C_2H_4 sur Pd(110)

Un premier pas nécessaire dans l'étude de l'hydrogénation des alcènes sur les surfaces Pd/Ni(110) est l'étude d'une surface de référence. La référence la plus naturelle est la surface de Pd(110) qui possède une structure proche de celle de nos dépôts. De plus, son intérêt intrinsèque pour l'hydrogénation des alcènes est grand : en effet le Pd est le métal de choix dans de nombreuses réactions industrielles comme l'hydrogénation sélective du butadiène.

La surface Pd(110) présente une augmentation importante de l'activité catalytique par rapport à la surface la plus stable thermodynamiquement qu'est le Pd(111) : l'activité catalytique est multipliée par un facteur 3. Aussi de nombreuses études expérimentales se sont penchées sur la structure et la réactivité du Pd(110). Dans ce chapitre, nous allons particulièrement nous intéresser à l'adsorption de l'éthylène.

6.1 Contexte expérimental

L'étude expérimentale de l'adsorption de l'éthylène sur la surface Pd(110) est relativement ancienne avec les études de [71, 72, 73] dans les années 80. Plus récemment, une équipe japonaise [74, 75, 76] a repris cette étude, mais en utilisant un matériel permettant d'atteindre des vides de meilleure qualité, des spectromètres HREELS ayant des résolutions plus importantes et résolus selon l'angle d'incidence relatif à la surface considérée : ils ont pu réaliser des spectres en fonction de l'orientation de la surface de Pd(110) de manière à accéder à la symétrie locale de l'éthylène adsorbé ou co-adsorbé avec de l'hydrogène.

La conclusion de leurs travaux, conforme aux conclusions des précédentes études, est que l'éthylène s'adsorbe en site Top sur le Pd(110) seul ou co-adsorbé avec de l'hydrogène. De plus, avec l'utilisation de spectres HREELS résolus selon la direction d'incidence, cette équipe a été capable d'obtenir un certain nombre d'informations sur la géométrie locale des molécules adsorbées. La symétrie de l'éthylène sur la surface de Pd(110) "propre" est trouvée C_1 ou C_s avec un axe C-C orienté majoritairement dans la direction $[1\bar{1}0]$. L'éthylène (0.1 M.C.) co-adsorbé avec environ 1 M.C. d'hydrogène est trouvé de symétrie C_2 avec un axe C-C faisant un angle non nul par rapport à la direction $[1\bar{1}0]$ [75].

Dans le cas des adsorptions de 1 M.C. d'éthylène deutérié (C_2D_4) sur des surfaces hydrogénées (1M.C.), ils trouvèrent que deux types d'éthylène semblent coexister [76], caractérisés par des énergies de vibration C-C assez différentes (170 et 150 meV). Les énergies des vibrations et leur symétrie obtenues au cours de ces expériences sont présentées plus loin dans les tables 6.3 et 6.8.

L'attribution des sites d'adsorption sur ces surfaces est obtenue par l'énergie de la vibration C-C (autour de 180 meV). La littérature consacrée relie cette fréquence avec le site d'adsorption. Ainsi, l'énergie de la vibration C-C de l'éthylène considéré comme Bridge en adsorption sur Ni(111) et Pt(111) a une énergie de l'ordre de 150-155 meV. En effet les adsorptions sur site Bridge, supposées fortes, doivent diminuer de manière importante la force de la liaison double $C=C$ de l'éthylène et donc diminuer l'énergie de la vibration associée.

Les études théorique générales de l'adsorption moléculaire sur les surfaces sont nombreuses [66, 67, 77, 68, 78, 70, 6, 79], mais les précédents calculs DFT sur l'adsorption de l'éthylène sur Pd [80] avaient été réalisés sur des petits clusters ($n_{Pd}=6$) qui ne permettaient pas de conclure directement.

De manière à définir une réaction d'hydrogénation test, nous avons étudié du point de vue théorique l'adsorption de la molécule d'éthylène sur la surface de Pd(110), soit seule, soit co-adsorbée avec de l'hydrogène atomique, et cela à plusieurs concentrations des deux espèces. Nous avons aussi calculé

le spectre de vibration moléculaire de l'éthylène sur ces surfaces de manière à pouvoir comparer nos résultats avec ceux obtenus par les spectres expérimentaux HREELS.

6.2 Adsorption de C_2H_4 sur $Pd(110)$

Le système le plus simple à étudier est l'éthylène seul sur une surface de $Pd(110)$. Mais, ce cas simple reste complexe car il nécessite l'étude d'un grand nombre de sites d'adsorption différents.

6.2.1 Géométrie et énergies d'adsorption

Dans un premier temps nous avons étudié l'adsorption de l'éthylène, pour différents sites d'adsorption (voir la figure 6.1) et pour différents taux de couverture obtenus par l'utilisation de différentes tailles de cellule élémentaire de la surface $Pd(110)$ où l'on adsorbe une molécule d'éthylène (la cellule 4×2 correspond à un taux de couverture de 0.125 M.C., la 2×2 à 0.25 M.C. et la $c(2 \times 2)$ à 0.5 M.C.).

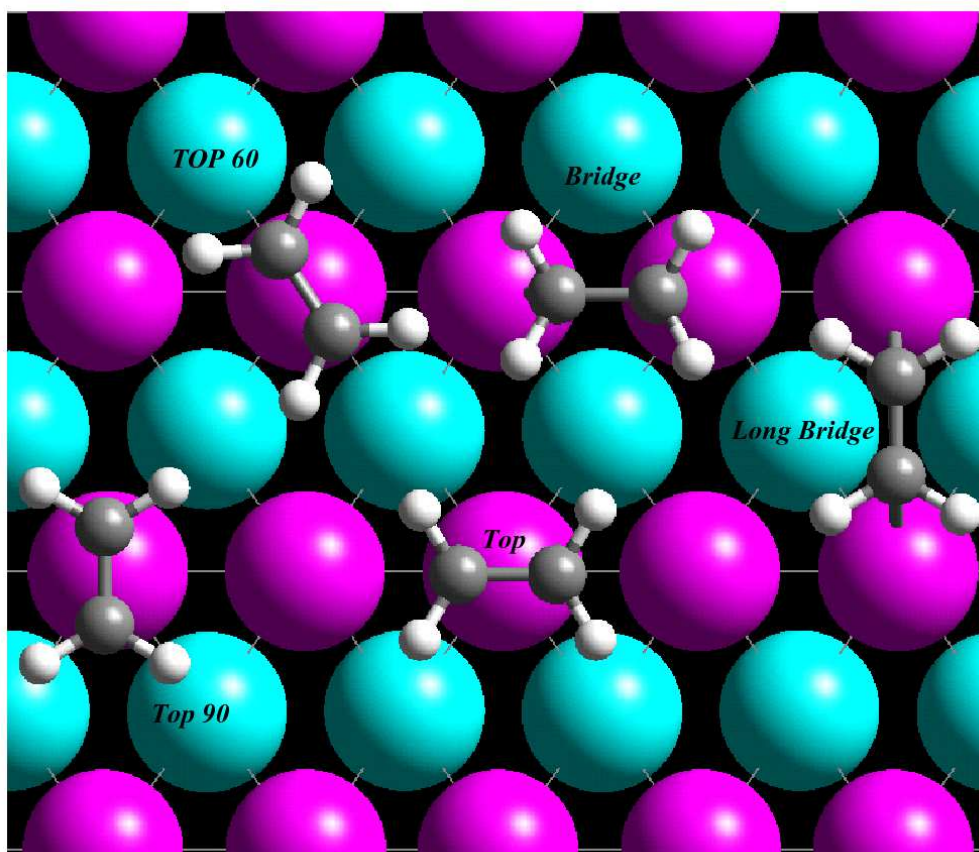


FIG. 6.1 – Différents sites d'adsorption possibles pour l'éthylène sur une surface $Pd(110)$. Les atomes sombres sont des atomes de Pd de surface et les clairs des atomes de deuxième couche.

Pour ces différentes géométries, nous avons calculé l'énergie d'adsorption de l'éthylène sur la surface considérée à un taux de couverture donné. Ces énergies sont données dans le tableau 6.1

A température nulle, le site Bridge est toujours le site le plus stable quelque soit le taux de couverture : il reste toujours plus de 150 meV plus stable que le site Top (second site le plus stable). A des températures finis de l'ordre de 100 K, utilisées expérimentalement, le site stable d'adsorption sur une surface de $Pd(110)$ est la structure Bridge car, les autres structures étant beaucoup moins stables, aucun effet entropique ne peut changer cet ordre de stabilité. Cette première conclusion énergétique est en désaccord avec les résultats expérimentaux... (nous reviendrons sur ce point dans la partie consacrée aux vibrations de l'éthylène adsorbé).

Taux de couverture	0.125 MC	0.25 MC	0.5 MC
Top90	-1.051	-1.010	-0.835
Top60	-	-	-0.833
Top	-1.068	-1.035	-0.956
Bridge	-1.212	-1.203	-1.132
Long Bridge	-	-0.934	-

TAB. 6.1 – Énergies d'adsorption (en eV) de l'éthylène sur une surface Pd(110) pour différents taux de couverture

Le taux de couverture influe sur l'énergie d'adsorption pour tous les sites d'une manière classique : l'énergie d'adsorption par molécule d'éthylène diminue avec l'augmentation du taux de couverture. On lie (c.f. plus loin dans l'analyse électronique) l'adsorption de l'éthylène à un transfert d'électrons des orbitales d du métal vers le système π^* de l'éthylène (entre autre). Si on augmente le nombre d'éthylène par unité de surface, ce transfert est amoindri du fait de l'appauvrissement de la surface en électron. D'autre part lorsque le nombre d'éthylène sur la surface augmente, les interactions stériques entre éthylènes deviennent importantes (ce sont des interactions entre orbitales pleines des molécules adsorbées). Ainsi la distance H-H intermoléculaire passe pour des géométries Bridge de 6.1 Å pour la cellule 4x2 à 2.1 Å pour la cellule c(2x2).

Ainsi, lors de l'augmentation du taux de couverture de 0.125 M.C. à 0.25 M.C., la variation de l'énergie d'adsorption est faible (environ 30 meV) pour tous les sites d'adsorption, le passage de 0.25 à 0.5 M.C. se fait avec une diminution de stabilité de 70 meV pour le Bridge et jusqu'à 175 meV pour le Top90. Au taux de couverture de 0.5 M.C., les distances entre hydrogènes intermoléculaires deviennent très courtes (autour de 2 Å) produisant des interactions fortes et répulsives entre chaque molécule : de faibles variations de distance peuvent induire une forte contrainte intermoléculaire. Ainsi, on peut expliquer la stabilité plus forte de la structure Bridge dans une structure de surface c(2x2) de 23 meV par rapport à la structure de mêmes taux de couverture mais de géométrie Bridge 1x2 : la distance H-H intermoléculaire dans la 1x2 (2.13 Å) est plus courte que celle de la c(2x2) (2.17 Å) induisant une répulsion stérique plus importante. De même, pour les structures c(2x2), le site Top90 se retrouve particulièrement déstabilisé, car ses distances H-H sont de 1.77Å, comparées aux sites Top (2.14Å) et ponté (2.17Å). Le site Top60 qui n'était pas une structure stable pour les plus bas taux de couverture semble stabilisé grâce aux grandes distances H-H (2.57 Å) que la rotation de l'axe C-C de la molécule permet. Les interactions intermoléculaires H-H, semblent un élément important pour comprendre la stabilité des éthylènes adsorbés pour les hauts taux de couverture. Dans ces différents sites d'adsorption possibles, la molécule d'éthylène possède des géométries différentes (voir table 6.2).

Distance(Å)	C-C	C-Pd	angle plan	hybridation	distance Pd-Pd la plus proche
Top90 (0.5MC)	1.386	2.186	16.2	2.24	2.813
Top90 (0.25MC)	1.391	2.205	15.0	2.27	2.814
Top90 (0.125MC)	1.391	2.188	14.1	2.27	2.810
Top (0.5MC)	1.395	2.193	18.1	2.29	2.809
Top (0.25MC)	1.395	2.207	18.0	2.29	2.812
Top (0.125MC)	1.394	2.208	17.8	2.28	2.813
Bridge (0.5MC)	1.437	2.120	33.5	2.50	2.719
Bridge (0.25MC)	1.435	2.125	31.9	2.49	2.731
Bridge (0.125MC)	1.431	2.130	31.8	2.47	2.732
Long Bridge (0.25MC)	1.441	2.127	37.6	2.56	3.604

TAB. 6.2 – Éléments de géométrie de l'éthylène adsorbé sur du Pd(110) pour différents sites d'adsorption et différents taux de couverture. L'hybridation est le rapport géométrique de l'angle du plan H-C-H par rapport au plan de la surface, à celui d'une molécule d'éthane ($C_2H_4(g)$ est sp^2 et $C_2H_6(g)$ est sp^3). La distance Pd-Pd la plus proche est celle de dessous de liaison C-C pour les éthylènes pontés et celles à côté dans la rangées pour les sites Top.

Toutes les molécules d'éthylènes sur ses sites Top présentent des géométries proches avec une liaison C-C autour de 1.39 Å allongée de 4% par rapport à la longueur C-C de l'éthylène gazeux

(1.339Å). L'hybridation géométrique liée au passage hors plan des liaison C-H est $sp^{2.3}$. Les sites Bridge présentent entre eux une importante similarité avec en particulier une liaison C-C de 1.44Å et une hybridation géométrique $sp^{2.5}$ plus importante que les Top.

Par contre les sites Top et Bridge se différencient fortement pour leur influence sur la structure de la surface de Pd. En effet, les sites Top induisent de très faibles modifications des géométries des Pd les entourant : les distances Pd-Pd restent autour de 2.81 Å qui est la distance sans adsorbat. Les sites Bridge modifient la géométrie de la surface de Pd, principalement en contractant les liaisons Pd-Pd en dessous de la liaison C-C : ainsi, pour le site Bridge cette liaison est contractée de 3% (2.725 Å) par rapport à la surface nue ; pour le Long Bridge cette contraction est même de 9% (3.604 contre 3.97 Å pour la surface nue). Cette contraction de liaison est le signe que le cycle Pd-Pd-C-C- est contracté et tend à rapprocher les atomes de Pd. L'instabilité énergétique du site Long Bridge peut être expliquée par la forte contrainte de cycle imposée par la grande distance Pd-Pd. On retrouve ce dernier point dans l'étude de la variation de contrainte de surface entre un site 2x2 Top (référence supposée peu contrainte) et deux sites 2x2 Bridge et Long Bridge. La variation de contrainte est de $\Delta\sigma_{xx} = 0.007$ eV.Å⁻² pour le site Bridge et $\Delta\sigma_{yy} = 0.038$ eV.Å⁻² : il y a augmentation de la contrainte compressive de la surface de Pd. Ces variations de contrainte liées à la contrainte de cycle sont très importantes pour le Long bridge et sont un élément important pour expliquer sa relative instabilité.

Nous pouvons maintenant étudier les structures électroniques mises en oeuvre lors de l'adsorption de l'éthylène sur du Pd(110).

6.2.2 Structures électroniques

La figure 6.2, donne la structure des orbitales et les énergies de Kohn-Sham pour la molécule d'éthylène gazeuse que nous allons étudier.

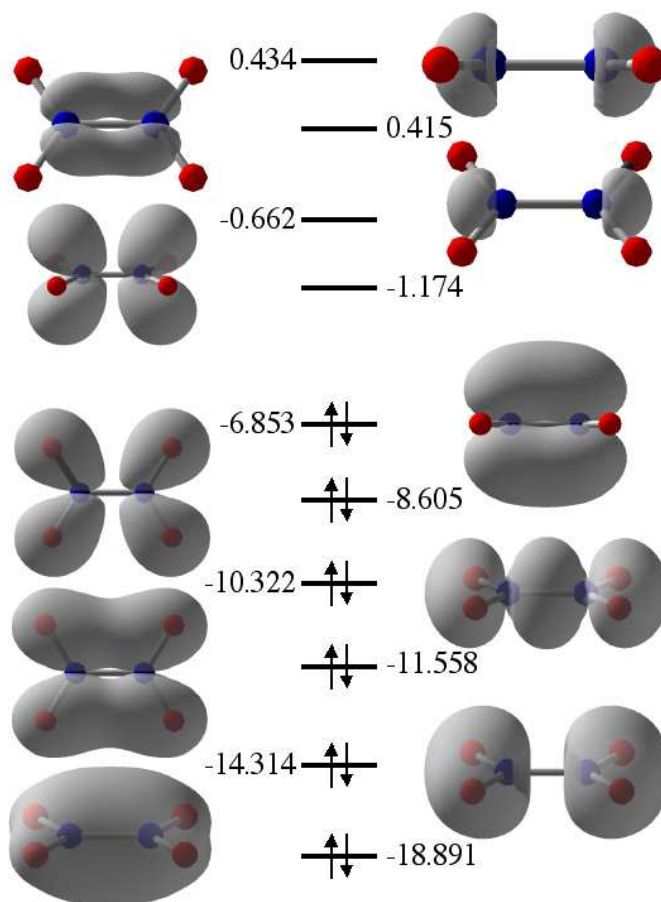


FIG. 6.2 – Représentation des contours d'isodensité associés aux orbitales de Kohn-Sham. Les énergies indiquées sont les énergies de Kohn-Sham de ces orbitales. L'énergie est référencée au niveau du vide.

Les orbitales frontières de l'éthylène sont constituées principalement des combinaisons liantes (système π : HOMO) et anti-liantes (système π^* : LUMO) des orbitales p_z des carbones.

Nous avons étudié les propriétés électroniques des deux sites d'adsorption les plus stables : le site Bridge et le site Top avec un taux de couverture de 0.25 (surface 2×2).

Structures électroniques du site d'adsorption Bridge

Nous avons calculé la variation de la densité électronique au cours d'une adsorption d'éthylène sur du Pd(110) pour le site Bridge. Les courbes d'isodensité positive et négative de la variation de densité électronique sont présentées dans la figure 6.3

On observe une diminution de densité électronique dans le système π de l'éthylène lors de l'adsorption et une réorganisation vers des orbitales ressemblant à des orbitales sp^3 (ayant une forte contribution de type π^*). Pour les atomes de Pd, la réorganisation électronique forte est limitée aux atomes au contact de l'éthylène : on observe un transfert d'électrons d'orbitales majoritairement de type d_{z^2} (avec sans doute des composantes d_{xz} combinées avec une peu de $d_{x^2+y^2}$) vers des orbitales de type d_{yz} et d_{xz} . Cette variation de densité électronique semble indiquer une interaction entre le système π (et π^*) de l'éthylène qui interagit avec majoritairement le système d_{z^2} de la surface de Pd(110) pour conduire à la liaison avec la surface.

Ces variations de densité électronique sont proches de celles obtenues pour l'étude du benzène sur Ni(111) [81], ce qui laisse supposer des mécanismes d'adsorption proches pour les oléfines insaturées sur les surfaces Pd et Ni. Le premier élément que nous étudierons est la LDOS des électrons d des

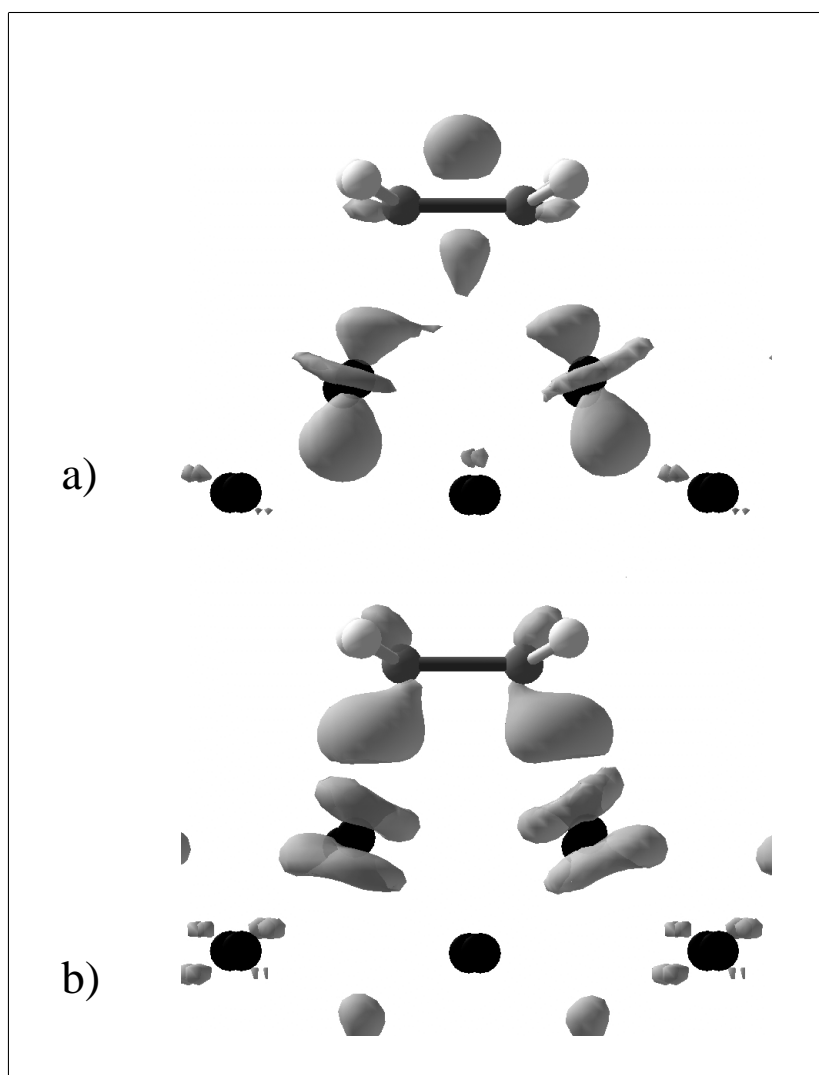


FIG. 6.3 – Courbe d'isodensité négative (a) et positive (b) de la variation de la densité électronique lors de l'adsorption de l'éthylène sur une surface $Pd(110)$.

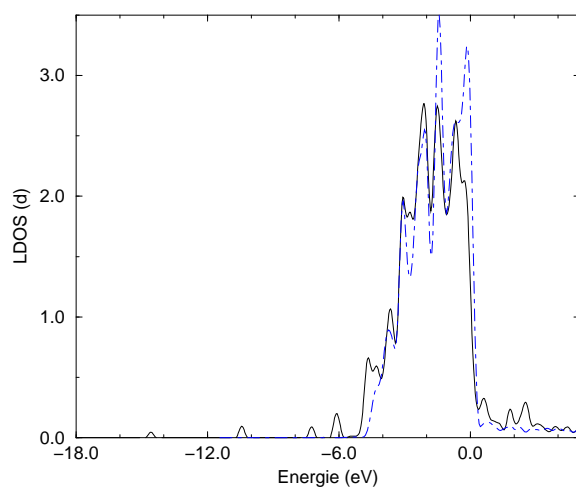


FIG. 6.4 – Densité d'états d projetée sur les Pd de surfaces pour une surface de Pd seule (pointillés) et dans le cas d'une surface $Pd(110)$ avec un éthylène adsorbé en site Bridge.

atomes de Pd de surface pour une cellule où l'on a adsorbé une molécule d'éthylène en site Bridge comparée à la LDOS d'un Pd d'une surface Pd(110) (voir figure 6.4).

Sur cette LDOS, nous observons l'apparition de pics ponctuels en dessous de -6 eV et au dessus du niveau de Fermi, l'amoindrissement de pics juste en dessous du niveau de Fermi et vers -1.5 eV et le renforcement de pics vers -5 et -3 eV. La densité d'états d au dessus du niveau de Fermi, dans le cas de l'éthylène adsorbé, est supérieure à celle de la surface seule : cela implique une perte de charge globale des orbitales d pour les Pd de la surface avec l'adsorbat.

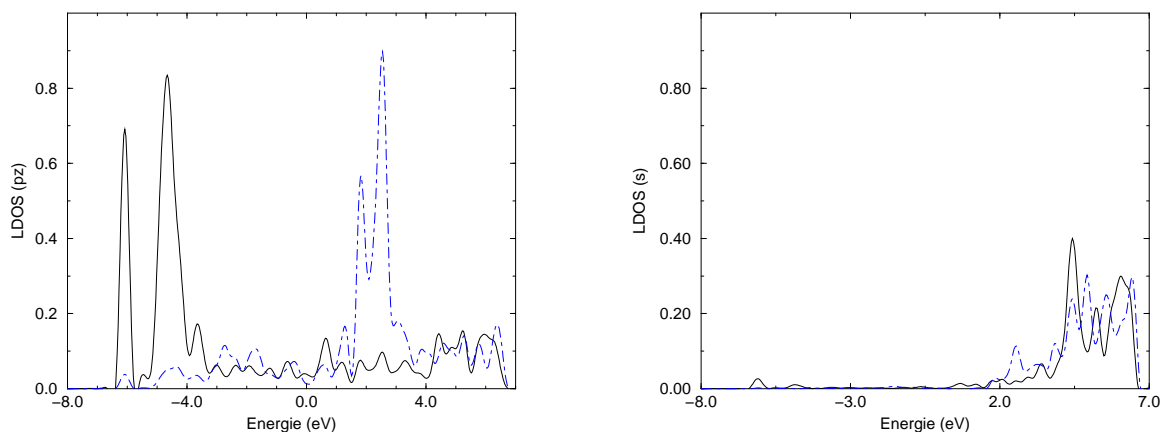


FIG. 6.5 – LDOS projetée sur le combinaison liante et anti-liante des orbitales s et p_z des atomes de C. Les combinaisons liantes sont en traits continu, et les anti-liante en trait discontinu.

De manière à déterminer les orbitales de l'éthylène interagissantes, nous avons tracé la densité d'états projetée sur les orbitales p_z et s des carbones dans des combinaisons liantes et anti-liantes. Les résultats sont présentés dans la figure 6.5. Les systèmes d'orbitales π et π^* de l'éthylène restent relativement bien décrits par les combinaisons d'orbitales p_z . Le système π présente deux principaux pics vers -4.5 et -6 eV et le systèmes π^* deux principaux pics vers 2.0 et 2.5 eV. Ces pics sont le signe d'une importante interaction avec les orbitales du substrat. Une partie de la contribution du système π passe au dessus du niveau de Fermi indiquant une perte de charge de ce système. De même, une partie de la contribution du système π^* passe en dessous du niveau de Fermi induisant la charge d'orbitales de type anti-liante p_z (conforme à ce qui est observé dans la densité électronique).

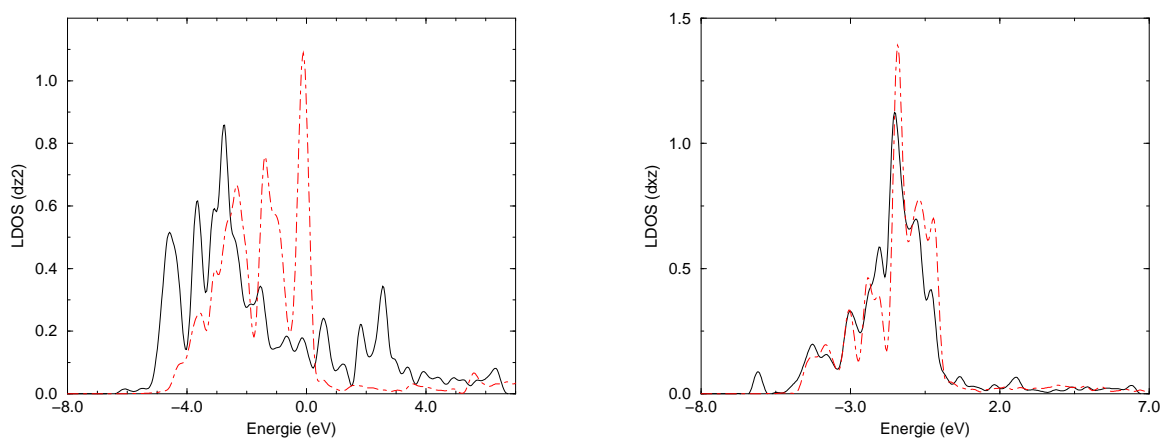


FIG. 6.6 – LDOS sur les orbitales d_{z^2} (à gauche) et d_{xz} (à droite) sur un Pd de surface en liaison avec l'éthylène (trait plein). On a aussi donné (en pointillé) la LDOS correspondante pour une surface Pd(110) sans adsorbat (trait discontinu).

Les orbitales ayant la symétrie pour interagir de manière importante avec les systèmes π de l'éthylène sont combinaisons liantes des orbitales d_{z^2} et d_{xz} , p_z , s . Les autres orbitales sont soit non-liantes (recouvrement nul avec le système π de l'éthylène) comme les p_y , d_{yz} et d_{xy} , ou peu interagissantes (recouvrements entre orbitales faibles) comme les p_x , $d_{x^2-y^2}$. Les orbitales s et p sont quasi-vides dans la zone d'interaction avec le système π de l'éthylène, nous négligerons donc leur action. Nous présentons les densités d'état projetées sur chacune des orbitales d_{z^2} et d_{xz} sur un des Pd en liaison avec l'éthylène bridge (voir 6.6).

La bande la plus modifiée est la bande d_{z^2} qui change énormément par rapport à celle d'une surface Pd(110). On observe un éclatement de cette bande, dont une partie passe au dessus du niveau de Fermi : globalement la bande d_{z^2} se décharge. La bande d_{xz} est beaucoup moins modifiée avec une structure semblable à celle obtenue dans le cas de la surface Pd(110). Le nombre d'états d_{xz} en dessous du niveau du niveau de Fermi a tendance à augmenter légèrement et la position moyenne de bande se décale vers les basses énergies : la bande d_{xz} se charge.

On retrouve ici les observations faites sur la variation de densité électronique qui indiquait une diminution de densité électronique dans des orbitales de type d_{z^2} et la charge des orbitales d_{xz} .

La modification importante de la bande d_{z^2} s'explique par l'interaction avec le système π (et π^*) de l'éthylène. En effet, on note une corrélation entre la bande π et les pics qui apparaissent dans la bande d_{z^2} : on a une forte contribution π - d_{z^2} pour les pics à -4.7, -3.6, 0.6 eV et une forte contribution π^* - d_{z^2} pour les pics à 1.2, 1.8 et 2.8 eV.

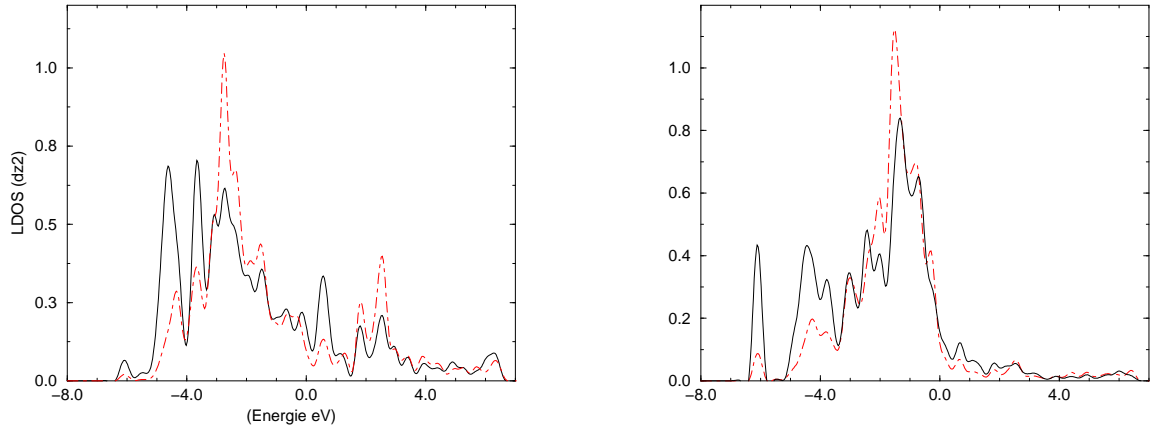


FIG. 6.7 – LDOS sur les états liants (traits pleins) et anti-liants (pointillé) pour les bandes d_{z^2} et d_{xz}

On peut affiner cette décomposition en regardant les contributions des combinaisons liantes ($d_{z^2}+d_{xz}$) et anti-liantes ($d_{z^2}-d_{xz}$) qui sont présentées à la figure 6.7.

On trouve que les pics à -4.7, -3.6, 0.6 sont des interactions majoritairement ($d_{z^2}+d_{xz}$) et 1.2, 1.8 et 2.5 avec ($d_{z^2}-d_{xz}$).

La modification importante de la bande d_{z^2} avec l'adsorption de l'éthylène est liée à la forte interaction avec le système π qui conduit en particulier aux pics à -4.7 et -3.6 eV. Cette interaction est suffisamment forte pour que le pic d'interaction ($d_{z^2}+d_{xz}$)- π passe au dessus du niveau de Fermi : ce pic de haute énergie doit être relié à une contribution anti-liante pour l'adsorption de l'éthylène sur la surface de Pd, donc son passage au dessus du niveau de Fermi favorise la liaison Pd-éthylène. Mais, la principale interaction conduisant à la liaison est l'interaction du système π^* avec le système ($d_{z^2}-d_{xz}$) qui se voit principalement au dessus du niveau de Fermi avec les 3 pics à 1.2, 1.8 et 2.5 eV de contributions anti-liantes pour la liaison éthylène-surface, mais dont les contributions en dessous du niveau de Fermi (majoritairement liante) conduisent à la formation de la liaison.

La modification principale de la bande d_{xz} est l'apparition d'un pic de LDOS à -6.1 eV et l'augmentation de l'intensité du pic à -4.7 eV qui proviennent d'interactions majoritairement de type π -($d_{xz}-d_{xz}$) (voit fig. 6.7). Il n'y a pas de passage de contribution π -($d_{xz}-d_{xz}$) au dessus du niveau de Fermi, donc il s'agit d'une interaction à 4-électrons défavorable : l'interaction entre ces systèmes d'orbitales est plus faible que l'interaction ($d_{z^2}+d_{z^2}$)- π en raison sans doute d'un recouvrement moins important entre ces deux groupes d'orbitales (les orbitales p_z des C sont quasiment dans le plan nodal des orbitales d_{xz}

des Pd). De plus, il n'y a pas d'interactions de type $\pi^*-(d_{xz}-d_{xz})$ globalement liante. L'interaction du système π de l'éthylène avec la bande d_{xz} est donc globalement anti-liante (ou au mieux non-liante), mais du fait du faible taux de recouvrement cette interaction reste moins forte que l'interaction liante $\pi-d_{z^2}$. Les molécules d'éthylènes dans un site Bridge sont donc fortement adsorbées sur la surface et le système π^* étant rempli partiellement, la liaison C-C se retrouve affaiblie.

Structures électroniques du site d'adsorption Top

De même que précédemment, nous avons étudié la variation de densité électronique au cours de l'adsorption de l'éthylène sur un site Top d'une surface de Pd(110). Nous avons tracé les courbes d'isodensité positive et négative liées à cette variation de densité électronique dans la figure 6.8.

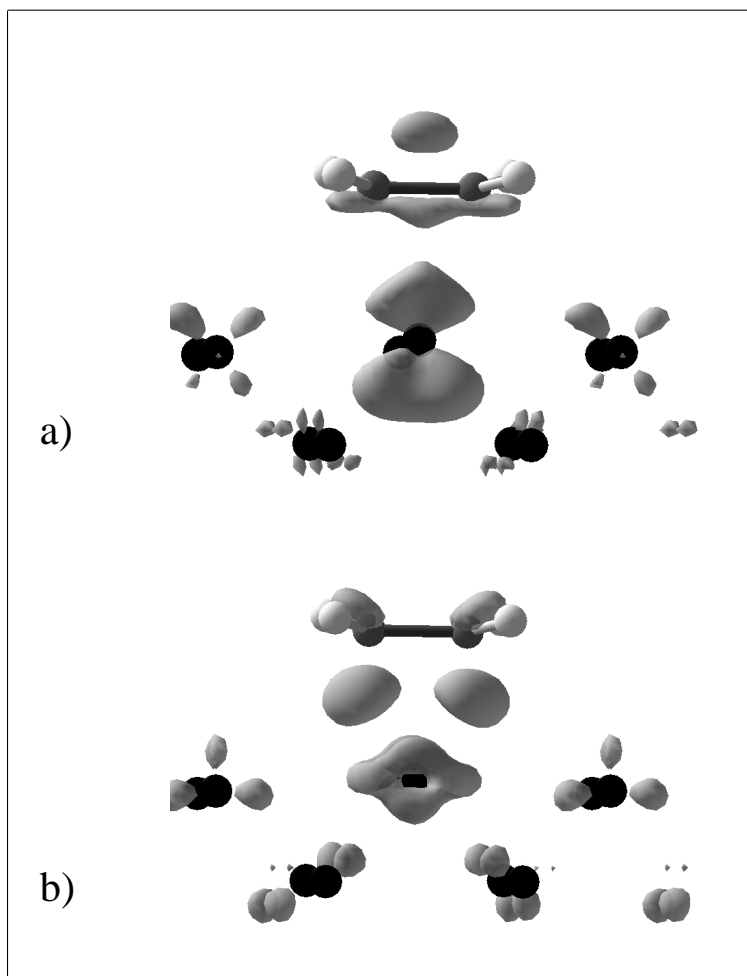


FIG. 6.8 – Courbe d'isodensité négative (a) et positive (b) de la variation de la densité électronique lors de l'adsorption de l'éthylène sur un site Top d'une surface Pd(110).

On observe une diminution de la densité électronique du système π de l'éthylène et une augmentation d'orbitales de type sp^3 (avec une forte contribution du système π^* , mais moins importante que dans le cas Bridge). Pour les atomes de Pd, on constate encore une fois que la modification de densité électronique est cantonnée majoritairement à l'atome de Pd en contact avec l'éthylène.

Les orbitales qui subissent une diminution de charge semblent être des combinaisons d'orbitales d_{z^2} et d'orbitales d_{xz} . Les orbitales subissant un gain de charge sont du type : d_{xy} et d_{yz} .

Si la variation de densité électronique de l'éthylène ne diffère que par une variation de charge moins importante (ce qui est un indice pour une liaison C-Pd moins forte), les variations de densité électronique des orbitales d au cours de l'adsorption sur le site Top sont très différentes de celles observées sur un site Bridge.

La LDOS sur les orbitales d de l'atome de Pd en contact avec l'éthylène est présentée dans la fig. 6.9.

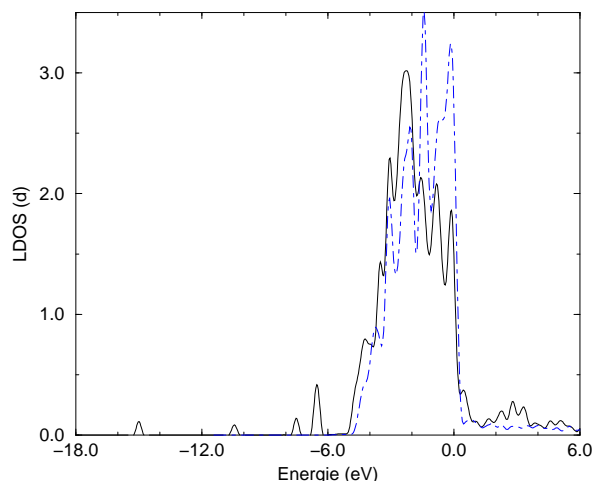


FIG. 6.9 – Densité d'états d projetée sur les Pd de surfaces pour une surface de Pd seule (pointillés) et dans le cas d'une surface $Pd(110)$ avec un éthylène adsorbé en site Top.

Sur cette LDOS, de la même manière que sur celle du site Bridge, nous observons un certain nombre de pics en dessous de -6.0 eV et au dessus du niveau de Fermi. Il y a une forte diminution d'intensité du pic de densité d'état juste en dessous du niveau de Fermi par rapport au $Pd(110)$. Globalement, le nombre d'états d au dessus du niveau de Fermi augmente par rapport à la surface nue : il y a une perte de charge des électrons d de l'atome de Pd en contact avec l'éthylène.

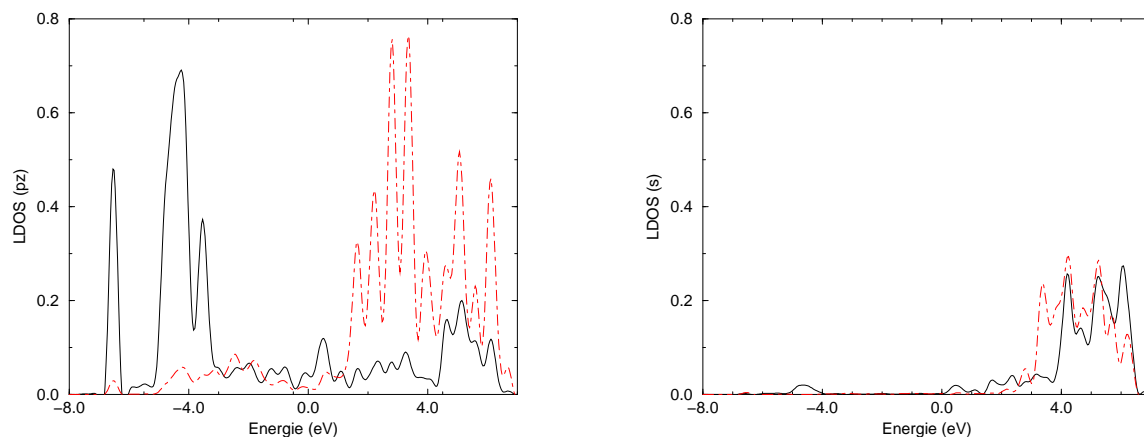


FIG. 6.10 – LDOS projetée sur les combinaisons liantes et anti-liantes des orbitales s et p_z des atomes de C. Les combinaisons liantes sont en traits continus, et les anti-liantes en traits discontinus.

Nous avons calculé les LDOS des combinaisons liantes et anti-liantes des orbitales s et p_z , de manière à étudier les interactions éthylène-Pd. Ces LDOS sont présentées dans la figure 6.10.

Les systèmes π et π^* restent donc bien décrits par les combinaisons d'orbitales p_z . Le système π présente trois principaux pics au dessous du niveau de Fermi à -6.5 , -4.3 et -3.5 eV. Le pic relativement large à -4.3 eV est signe d'une forte interaction avec le métal. Une partie de la bande π passe au dessus du niveau de Fermi : ceci induit une perte de charge du système π comme observé sur la variation de densité électronique. Le système π^* présente un grand nombre de pics au dessus du niveau de Fermi (1.6 , 2.2 , 2.8 , 3.4 , 3.9 , 4.6 , 5.1 , 5.4 , 6.1 etc...). La bande π^* possède une certaine contribution au dessous du niveau de Fermi : le système π^* se charge.

Les orbitales du métal qui ont la symétrie convenable pour interagir avec le système π de l'éthylène

sont les orbitales d_{z^2} , d_{xz} et éventuellement s . Les autres orbitales ont soit des intégrales de recouvrement nulles par symétrie (d_{yz} , d_{xy} , p_y), soit très faibles ($d_{x^2-y^2}$, p_x) ou parce qu'il n'y a que de faibles contributions (la densité de p_y est très faible dans cette gamme d'énergie pour le Pd(110)).

Par symétrie les orbitales d_{z^2} et s ne peuvent interagir qu'avec le système π et d_{xz} avec le système π^* de l'éthylène. On a représenté les LDOS projetées sur d_{xz} et d_{z^2} sur la figure 6.11.

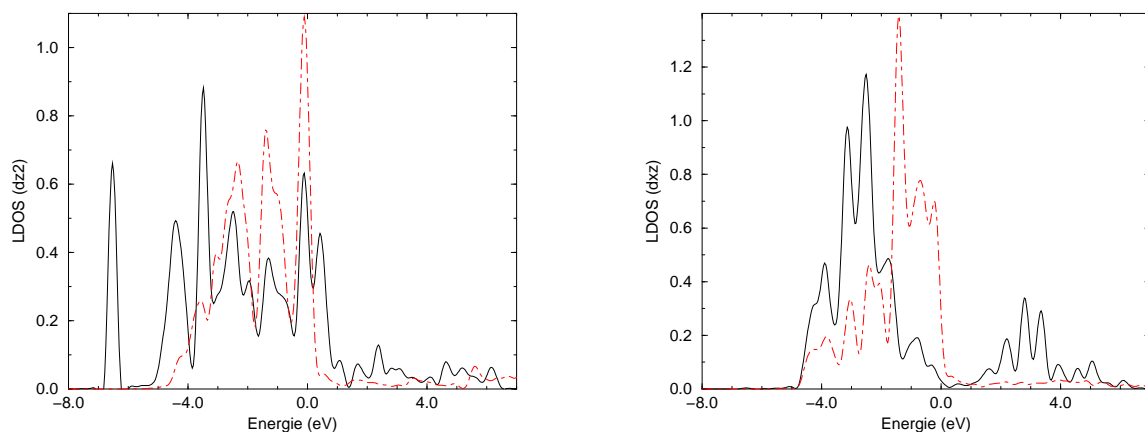


FIG. 6.11 – LDOS sur les orbitales d_{z^2} (à gauche) et d_{xz} (à droite) sur un Pd de surface en liaison avec l'éthylène (trait plein). On a aussi donnée la LDOS correspondante pour une surface Pd(110) sans adsorbat

La bande la plus modifiée par rapport à la surface Pd(110) est la bande d_{xz} : les pics qui sont entre -2.0 et 0.0 eV dans le cas de la surface pure éclatent en deux parties de chaque côté du niveau de Fermi. Une grande partie de cette bande passe au dessus du niveau de Fermi : elle se décharge donc. La bande d_{z^2} est bien moins modifiée avec simplement l'apparition de nouveaux pics et la diminution d'intensité d'autres. Cependant, une petite partie de la contribution de cette bande passe au dessus du niveau de Fermi par rapport à la structure de la surface pure : la bande d_{z^2} perd de la charge.

La modification de la bande d_{z^2} s'explique par l'interaction avec le système π de l'éthylène. Cette interaction induit les pics à -6.5, -4.3, -3.5 et +0.49 eV. Cette interaction est suffisamment forte pour faire passer une partie du haut de la bande d au dessus du niveau de Fermi (pic à 0.49 eV). Cette interaction est de type orbitale pleine-orbitale pleine (à 4 électrons) ; dans le cas moléculaire il s'agit d'une interaction toujours anti-liante. Dans le cas d'un métal, le niveau de la HOMO (orbitale la plus haute occupée) étant fixé par le niveau de Fermi imposé par la masse du métal, ce n'est plus forcément le cas. Ainsi, ici les contributions de la bande d_{z^2} fortement anti-liantes à l'adsorption de l'éthylène passent au dessus du niveau de Fermi. L'interaction de la bande d_{z^2} et de l'orbitale π est alors liante (légèrement) ou non-liante.

L'interaction de la bande d_{xz} et du système π^* de l'éthylène est une interaction à deux électrons donc liante. Cette interaction est très forte et se caractérise par d'une part par l'éclatement de la bande d_{xz} en deux contributions de part et d'autre du niveau de Fermi et par l'éclatement de l'orbitale π^* de l'éthylène en une multitude de pics au dessus du niveau de Fermi. Cette interaction est fortement liante.

Enfin la dernière interaction à prendre en compte est celle du système π avec l'orbitale s du Pd. On a présenté la bande s du Pd de surface dans la figure 6.12.

On s'aperçoit que la largeur du pic à -4.3 eV est due à l'interaction avec la bande s du Pd. Cette interaction entre le bas de bande s (qui est une bande très large et peu remplie) et le système π de l'éthylène est une interaction plutôt liante. La bande s voit sa contribution en dessous du niveau de Fermi augmenter donc elle se charge par rapport à la surface nue.

Globalement les bandes d_{z^2} et d_{xz} perdent de la charge électronique, ce qui induit la charge des autres orbitales d conformément à ce qui est trouvé dans la variation de densité électronique au cours de l'adsorption.

L'adsorption de l'éthylène sur le Pd(110) est donc due majoritairement à l'interaction $d_{xz}-\pi^*$ qui a une forte contribution liante. Cette interaction affaiblit la liaison C-C et on s'attend donc à

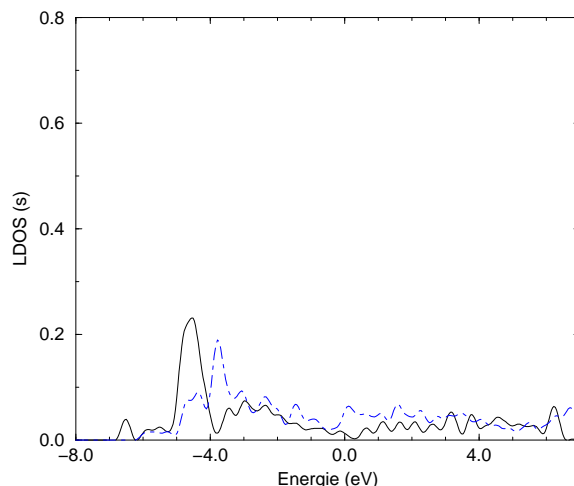


FIG. 6.12 – Densité d'états s projetée sur le Pd de surface pour une surface de Pd seule (pointillés) et dans le cas d'une surface $Pd(110)$ avec un éthylène adsorbé en site Top (trait continu).

une diminution de la force de cette liaison dans la molécule adsorbée en site Top. Les contributions secondaires à cette adsorption sont du type $d_{z^2}-\pi$ qui n'est liante que grâce au passage de contributions anti-liantes au dessus du niveau de Fermi, et $s-\pi$ qui est liante mais qui n'est d'une contribution faible à la liaison du fait de la faible densité de bande s dans cette région.

Comparaison des structures électroniques

L'explication de la plus grande stabilité du site Bridge par rapport au site Top est difficile à donner de manière absolue. En effet ces sites sont très différents : dans le site Top l'éthylène est lié à un seul atome de Pd alors que dans le Bridge il est lié à deux Pd ; les systèmes d'orbitales mis en jeu dans l'adsorption sont différents.

Cependant, nous pouvons proposer un certain nombre de facteurs pouvant justifier la plus grande stabilité du site Bridge. La différence de stabilité entre ces deux structures du point de vue électronique s'explique par une moindre contribution du système π^* en dessous du niveau de Fermi pour les sites Top. L'interaction π^*-d_{xz} dans le Top est moins forte que l'interaction $\pi^*-(d_{z^2}-d_{z^2})$ dans le Bridge.

Ceci peut être d'une part lié à un moins bon recouvrement des systèmes d'orbitale dans le cas Top que dans le cas Bridge : la contrainte est plus importante dans le cycle à trois atomes Pd-C-C pour le Top que dans le cycle à 4 atomes Pd-Pd-C-C dans le Bridge. En effet dans le cas du Bridge les Pd qui ont de faibles constantes de force inter-atomiques peuvent se déformer facilement de manière à optimiser l'interaction $\pi^*-(d_{z^2}-d_{z^2})$, ce qui n'est pas le cas pour le site Top. Le site Bridge a plus de degrés de liberté pour accommoder tous les recouvrements orbitaux.

D'autre part, dans le cas du Bridge, le transfert de charge est assuré par deux atomes de Pd, alors que dans la cas Top, tout le transfert de charge est subi par un seul Pd. Les effets de champs auto-cohérents limitent la charge d'un seul atome de Pd dans la cas du site Top et restreignent l'interaction liante π^*-d_{xz} .

Les éthylènes sur des sites Bridge et Top, ont des distances de liaison C-C différentes : on s'attend donc à des constantes de force associées et donc des fréquences de vibrations relativement différentes pour ces deux sites. Il est donc intéressant d'étudier les différents modes vibrationnels associés à ces deux sites.

6.2.3 Calcul de fréquences

Nous avons calculé les fréquences de vibration de l'éthylène et de l'éthylène deutérié sur les deux sites les plus stables : les sites Bridge et Top. Les modes propres et les symétries dans le groupe C_{2v} , associés aux 15 vibrations les plus énergétiques sont données dans la figure 6.13.

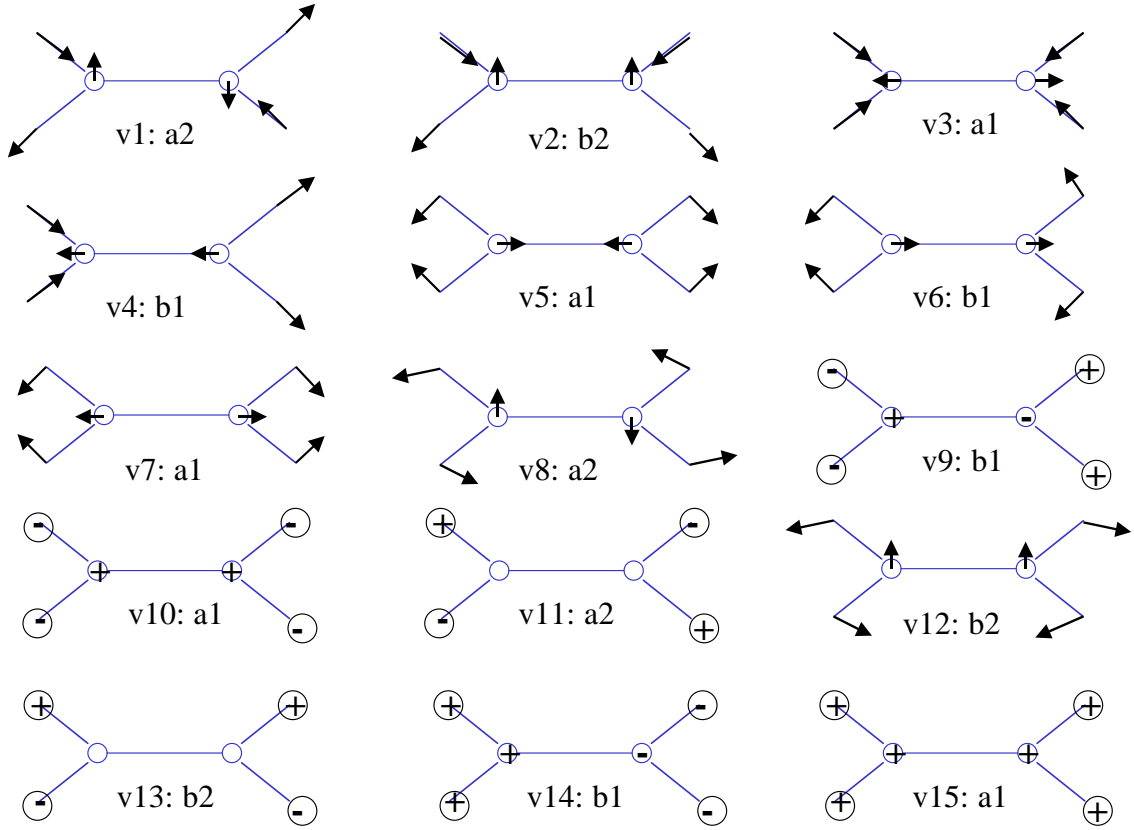


FIG. 6.13 – Forme des modes propres associée aux 15 vibrations les plus énergétiques de l'éthylène adsorbé sur une surface. La symétrie est précisée dans le groupe C_{2v} .

Les fréquences et les géométries de l'éthylène dans une cellule $c(2 \times 2)$ sont présentées dans la table 6.3. Les résultats théoriques sont comparés aux résultats expérimentaux. Pour donner une idée de la qualité des calculs de vibration obtenus par DFT, nous avons comparé, de plus, les données obtenues pour C_2D_4 (gazeux) en précisant la symétrie des modes de vibration, aux résultats expérimentaux.

Les calculs de vibration de C_2D_4 (g) sont extrêmement proches des résultats expérimentaux : le désaccord est au maximum de 3 meV pour l'ensemble des vibrations. Nous attendons donc une bonne description des vibrations de l'éthylène, même des vibrations C-D ayant une forte composante anharmonique, et une précision dans les valeurs des énergies de vibration suffisante pour les attribuer de manière franche à des modes de vibration.

Les vibrations associées aux sites bridge et Top obtenues par le calcul, sont relativement proches sauf pour la vibration v_7 pour C_2H_4 avec $v_7^{Bridge}=140$ meV et $v_7^{Top}=156$ meV et la vibration d'élongation C=C (v_5) pour C_2D_4 avec $v_5^{Bridge}=152$ meV et $v_5^{Top}=167$ meV.

La vibration d'élongation C=C (v_5) pour C_2H_4 particulièrement du site Bridge est d'énergie relativement élevée (183 meV) assez proche de l'énergie de vibration de l'éthylène gazeux (203 meV) et juste inférieure à la vibration du site Top (187 meV). Cette vibration C=C se produit à plus haute énergie que celle observée pour d'autres surfaces où l'éthylène est considéré en site Bridge : 154 meV sur Pt(111) et 150 meV sur Ni(111). Mais, ce dernier fait ne signifie pas forcément que l'éthylène est Top. En effet, cette vibration C=C implique le déplacement des carbones de la molécule qui sont fortement liés aux Pd de la surface. Cet ancrage à la surface peut renforcer indirectement la force de la vibration : selon le couplage entre atomes au travers des interactions élastiques, les atomes de la surface peuvent amplifier ou amoindrir cette vibration. Cet effet se voit sur la vibration v_5 de C_2D_4 où existe un écart plus important entre les sites Bridge et Top (15 meV entre ces sites pour C_2D_4 contre 4 meV pour C_2H_4).

Les résultats calculés et expérimentaux sont très proches lorsque l'on considère le site Bridge et si on regarde uniquement les fréquences obtenues sans tenir compte de leur symétrie, sauf pour les fréquences C-H et C-D dont les écarts de fréquences sont comme nous l'avons déjà constaté importants :

vibration	modes	C_2H_4 (bridge)	C_2H_4 (top)	exp [75] C_2H_4	C_2D_4 (bridge)	C_2D_4 (top)	exp[75, 76] C_2D_4	$C_2D_4(g)$ (calc)	exp [82] $C_2D_4(g)$
C-H stretch	$v_1 : a_2$	394	401	376	283	296	-	289	288
	$v_2 : b_2$	380	404	369	291	299	275	293	293
	$v_3 : a_1$	382	395	361	277	287	265	281	281
	$v_4 : b_1$	370	392	353	268	283	-	273	275
C=C stretch scissors	$v_5 : a_1$	183	187	178	152	167	151	188	189
	$v_6 : b_1$	171	175	172	128	129	(128)	132	135
	$v_7 : a_1$	140	156	150	113	120	116	121	123
	$v_8 : a_2$	151	151	-	119	123	-	123	126
wag rock	$v_9 : b_1$	119	107	137	94	88	112	96	98
	$v_{10} : a_1$	109	112	112	79	80	81	88	90
	$v_{11} : a_2$	99	112	105	85	80	(78)	91	-
	$v_{12} : b_2$	116	108	-	72	80	-	74	73
Pd-C	$v_{13} : b_2$	64	68	64	50	50	47	-	-
	$v_{14} : b_1$	47	44	46	45	40	47	-	-
	$v_{15} : a_1$	42	38	39	40	37	38	-	-

TAB. 6.3 – Comparaison des énergies (en meV) de vibration calculés pour l'éthylène et l'éthylène deutérié adsorbés en site Top et Bridge avec des résultats expérimentaux [75]. Dans le cas de C_2D_4 les valeurs proviennent de [76] et celle entre parenthèse de [75]. On a aussi présenté une comparaison entre calcul et expérience[82] dans le cas de $C_2D_4(gaz)$

20-30 meV pour les C-H et 15-20 meV pour les C-D; pour les autres vibrations l'écart est de 4meV pour le C_2H_4 et de 3 meV pour le C_2D_4 .

Cependant lorsque l'on utilise l'attribution expérimentale des symétries des fréquences, cet écart augmente de manière importante en particulier pour les fréquences v_7 et v_9 pour lesquelles les valeurs expérimentales diffèrent des calculs respectivement de 10 et 18 meV pour C_2H_4 et 3 et 20 meV pour C_2H_4 . Ces valeurs sont bien supérieures à l'incertitude du calcul. Nous proposons donc une nouvelle attribution des données expérimentales où le pic à 150 meV est attribué au mode de symétrie a_2 (v_8) et le pic à 137 à celui de symétrie a_1 (v_7).

A partir de là, on peut comparer les calculs à l'expérience de manière à trouver quel site est stable sur la surface $Pd(110)$. Le principal critère utilisé par les expérimentateurs pour proposer un site d'adsorption Top est la fréquence de la C-C : il est admis que les faibles énergies d'élongation C=C correspondent à des sites Bridge alors que les grandes énergies à des sites Top. Ici, l'énergie de l'élongation C=C est grande (proche de celle de l'éthylène dans le sel de Zeise où l'éthylène est obligatoirement Top et sert de référence aux expérimentateurs). Cependant les calculs montrent que malgré une forte énergie d'adsorption (environ 1eV), les sites Top et Bridge ont des fréquences proches (au moins pour C_2H_4 adsorbé) et relativement importantes. Une explication de ce phénomène est peut-être le fait que le cycle Pd-Pd-C-C dans la structure Bridge est contraint ce qui augmente la constante de force effective de la liaison C-C pour ce mode de vibration.

Par contre, pour une molécule C_2D_4 les fréquences d'élongation C=C sont relativement différenciées. Expérimentalement, il est trouvé une énergie de 151 meV en très bon accord avec un site Bridge et non Top comme cela a été proposé. De même, pour C_2H_4 , soit la vibration v_9 si l'on garde l'attribution présentée dans le tableau 6.3, soit la vibration v_7 si on utilise notre réattribution du spectre expérimental, indiquent un site d'adsorption Bridge et non Top comme proposé par les expérimentateurs.

Le site Bridge que nous avons trouvé le plus stable dans nos calculs, semble donc être le site expérimentalement observé, même si l'attribution n'a pas été faite.

Tout se complique lorsque la surface est recouverte d'hydrogène (qui est en général sous sa forme atomique) : le nombre de sites de co-adsorption augmentent et expérimentalement deux types de sites différents d'éthylènes apparaissent parfois adsorbés sur la surface selon les conditions utilisées.

6.3 Co-adsorption C_2H_4 et H sur Pd(110)

L'éthylène est très difficilement obtenu seul sur une surface de Pd(110). D'une part, le vide même poussé est principalement constitué d'hydrogène atomique et moléculaire qui s'adsorbent facilement sur la surface Pd(110) au bout d'un certain temps. De plus, le Pd est un métal connu pour sa grande capacité à absorber l'hydrogène en masse (il est capable d'absorber 50 fois son volume d'hydrogène moléculaire en condition de laboratoire), et donc on s'attend à avoir des hydrogènes provenant de la masse même du métal qui en sorte pour se déposer sur la surface. L'hydrogène moléculaire, de plus, se dissocie très facilement sur cette surface et on le retrouve sous sa forme atomique (c'est un mécanisme très peu ou non activé[83]). On obtient donc assez facilement une surface Pd(110) où est adsorbé de l'hydrogène atomique. Les sites d'adsorption de l'hydrogène atomique sur Pd(110) ont été calculés dans une précédente étude[65] dont la table 6.3 résume les résultats d'adsorption.

Site d'adsorption	ternaire	quaternaire	ponté	apical Pd ₂	apical Pd ₁
$E_{adsorption}$ (eV)	-0.472	-0.428	-0.385	-0.176	+0.066
d_{H-Pd_1} Å	1.81	1.98	1.72	2.44	1.55
d_{H-Pd_2} Å	1.83	1.88	3.09	1.63	3.74

TAB. 6.4 – Évolution de l'énergie d'adsorption et des distances H-Pd de première et seconde couche pour un hydrogène atomique sur une surface de Pd(110) en fonction du site. On utilise comme référence énergétique le dihydrogène (gaz) et la surface de Pd(110) nue. Les positions de ces sites sont données dans la figure ci-après.

Les sites les plus stables sont le site ternaire et quaternaire. Ils correspondent aux sites les plus coordonnés. Dans notre étude de co-adsorption nous ne considérerons que ces deux sites du fait de leur particulière stabilité. Nous les appellerons respectivement H(T) et H(Q).

6.3.1 Géométrie et énergies d'adsorption

La figure 6.14 présente différents sites d'hydrogène atomique sur une surface $Pd(110)$. Un site $T(x,y)$ est un site ternaire distant de x sites de Pd dans la direction $[1 \bar{1} 0]$ et de y rangées dans la direction $[0 0 1]$ par rapport au milieu de la liaison C-C de l'éthylène adsorbée (valeur arrondie à l'entier inférieur).

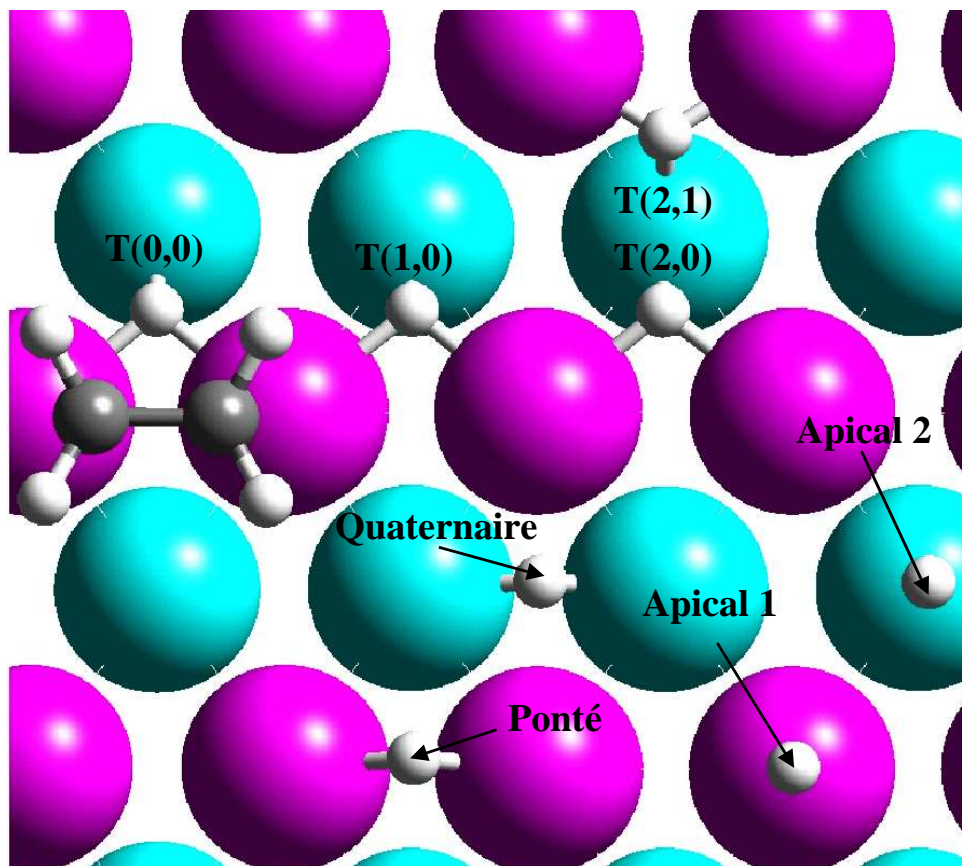


FIG. 6.14 – Différents sites d'adsorption de l'hydrogène atomique sur une surface de $Pd(110)$. On a numéroté des H ternaires (T) en fonction de leur position par rapport à un éthylène Bridge. Les atomes de Pd foncés sont les atomes de surface et les clairs les atomes de sous couche.

Nous allons considérer l'étude de la co-adsorption de l'éthylène avec de l'hydrogène atomique dans la limite des faibles taux de couverture en H (0.125-0.25 M.C.), puis nous passerons aux forts taux de couverture (1 M.C.).

Faibles taux de couverture en H

Dans un premier temps, nous allons étudier l'effet de la position relative d'un hydrogène dans son site d'absorption le plus stable (ternaire) par rapport à une molécule d'éthylène, elle aussi dans son site le plus stable (Bridge). Pour cela nous utilisons une cellule 4×2 , contenant un atome de H en site ternaire et une molécule d'éthylène en site Bridge. Nous modifions alors la distance relative des sites d'adsorption. La variation d'énergie de co-adsorption en fonction de la position du site est présentée dans la figure 6.15.

On constate que l'énergie d'adsorption de l'éthylène dépend de la position relative de l'hydrogène. Ainsi, pour le site de co-adsorption $T(0,0)$, l'ordre de stabilité des sites de l'éthylène se trouve inversé par rapport à l'ordre d'adsorption : le site Top90 devient le plus stable suivi du Top et du Bridge. La position du site d'adsorption de l'hydrogène peut influencer énormément le site d'adsorption de l'éthylène. Le site de co-adsorption $(0,0)$ apparaît particulièrement instable.

L'évolution entre le site $T(0,0)$ et $T(\infty, \infty)$ pour un éthylène Bridge n'est pas linéaire et au contraire passe par un minimum pour le site $T(2,0)$. Cela traduit une interaction répulsive à courte portée et une interaction attractive à longue portée. Le site de co-adsorption optimum est lorsque l'hydrogène

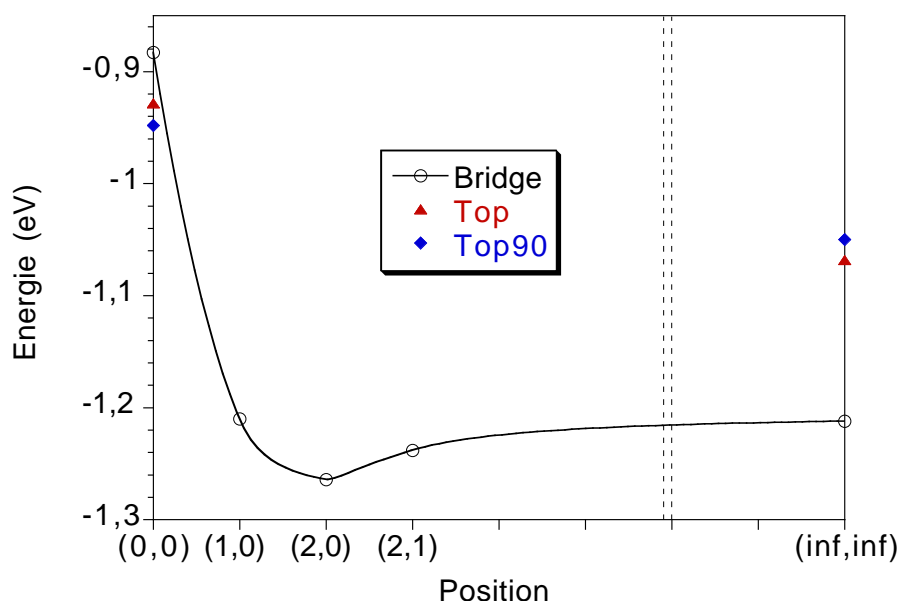


FIG. 6.15 – Évolution de l'énergie de co-adsorption de l'éthylène en fonction de la position relative d'un site ternaire H. On utilise la surface Pd(100) correspondante mono-hydrogénée et la molécule d'éthylène (gaz) comme référence. La position (inf,inf) correspond aux éthylènes et hydrogène séparés à l'infini l'un de l'autre. On a précisé les énergie des sites Top et Top90 pour 2 cas limites.

se trouve en T(2,0) de l'éthylène Bridge. Pour tenter de comprendre cette évolution le tableau 6.5 présente la géométrie de différents sites de co-adsorption.

	E_{abs} (eV)	C-C (Å)	C-Pd (Å)	Pd-Pd(C_2H_4) (Å)	Pd-Pd (H) (Å)	H-Pd ₂ (Å)
Top T(0,0)	-0.928	1.389	2.215	-	2.880	1.743
Top90 T(0,0)	-0.948	1.385	2.230	-	2.901	1.770
Bridge T(0,0)	-0.883	1.433	2.150	2.753	2.753	1.693
Bridge T(1,0)	-1.210	1.429	2.141	2.714	2.892	1.807
Bridge T(2,0)	-1.264	1.430	2.129	2.727	2.905	1.839
Bridge T(2,1)	-1.238	1.435	2.125	2.730	2.909	1.828

TAB. 6.5 – Éléments de géométrie de l'éthylène co-adsorbé sur du Pd(110) avec H atomique pour différents sites de co-adsorption. La distance Pd-Pd la plus proche est celle de dessous de liaison C-C pour les éthylènes pontés. La distance H-Pd₂ est entre l'hydrogène atomique et le Pd de deuxième couche.

La distance C-Pd croît continûment avec la diminution de distance hydrogène-éthylène. Cette distance est en rapport avec les interactions électroniques qui conduisent à la liaison éthylène-Pd. L'approche de l'hydrogène semble donc affaiblir la liaison C-Pd, ce qui explique la répulsion à courte portée.

L'interaction à longue portée peut s'expliquer comme une interaction entre les champs de déformation du Pd créés par l'éthylène Bridge et le H(T). En effet, l'éthylène Bridge comme nous l'avons vu précédemment induit un champ de déformation tensile des Pd de surface autour de lui du fait de la contraction des Pd de sous liaison C-C. Les H(T) induisent un champ de déformation compressif des Pd car les distances Pd-Pd du site ternaire sont autour de 2.90 Å. L'interaction de ces champs de déformations compressifs et tensils est donc globalement attractive et à relativement longue portée.

La conjonction de ces deux phénomènes doit induire une structuration des adsorbats à basse température. Les éthylènes seuls sur la surface de Pd(110) ont tendance à se repousser, par contre la présence d'un peu d'hydrogène sur la surface doit induire une mise en ordre au moins à courte distance des adsorbats. Un fait analogue a été décrit en STM [84], mais pour une surface Pd(110) supposée sans H où l'on observe une distance éthylène-éthylène la plus probable autour de trois sites Pd dans la direction $[1\bar{1}0]$. Nous proposons que cette interaction n'est pas simplement une interaction

éthylène-éthylène directement, mais qu'elle se fait plutôt par l'intermédiaire de H(T) adsorbés sur la surface (et invisibles en STM).

La présence et la position des sites H(T) influence énormément l'énergie des sites d'adsorption de l'éthylène sur $Pd(110)$. Ils peuvent induire une mise en ordre même pour les faibles concentrations d'éthylène. De plus, les positions T(0,0) pour l'hydrogène inversent l'ordre de stabilité des sites d'adsorption de l'éthylène : des concentrations plus importantes de H sur la surface peuvent-elle modifier le site préférentiel d'adsorption de l'éthylène?

Taux de couverture intermédiaires en H

Nous présentons dans le tableau 6.6 les énergies de co-adsorption de l'éthylène sur une surface 2×2 avec un hydrogène par cellule élémentaire (0.25 MC) pour différentes géométries.

	E_{abs} (eV)	C-C (Å)	C-Pd (Å)	Pd-Pd (C_2H_4) (Å)	Pd-Pd (H) (Å)	H-Pd ₂ (Å)
Top T(0,0)	-0.829	1.391	2.219	-	2.862	1.745
Top90 T(0,0)	-0.889	1.388	2.219	-	2.871	1.748
Bridge T(0,0)	-0.829	1.429	2.150	2.757	2.757	1.690
Bridge T(1,0)	-1.111	1.424	2.149	2.700	2.914	1.781
Top Q(0,0)	-0.924	1.384	2.214	-	-	1.854
Top90 Q(0,0)	-0.909	1.389	2.208	-	-	1.848
Bridge Q(0,0)	-1.072	1.431	2.137	2.731	-	1.868

TAB. 6.6 – Éléments de géométrie de l'éthylène co-adsorbé sur du $Pd(110)$ avec H atomique pour différents sites de co-adsorption. La distance Pd-Pd la plus proche est celle de dessous de liaison C-C pour les éthylènes pontés. La distance H-Pd₂ est entre l'hydrogène atomique et le Pd de deuxième couche la plus proche. La référence énergétique est la surface de Pd nue pour la surface et l'énergie d'adsorption d'un hydrogène isolé pour les hydrogènes.

Nous observons une diminution de l'énergie de co-adsorption comprise entre 50 (bridge,T(0,0)) et 100 meV (Top T(0,0)) par rapport aux cellules 4×2 avec les mêmes sites de co-adsorption. La stabilité relative des différents sites ne change pas. Ces diminutions d'énergie sont supérieures à celles obtenues pour l'éthylène seul (10-40 meV). A ces concentrations, on trouve une répulsion entre espèces co-adsorbées plus importante que dans le cas de l'éthylène seul. Les effets stériques dans le cas de l'hydrogène sur la surface étant faibles, cette diminution de stabilité est liée à un effet électronique comme un appauvrissement du nombre d'électrons disponibles pour former les liaisons entre les adsorbats et les Pd de surface. Les géométries des molécules d'éthylène et de l'hydrogène atomique adsorbé changent peu par rapport au taux de couverture moins important étudié précédemment.

En plus des sites de co-adsorption ternaires, nous avons aussi étudié les sites d'adsorption quaternaires qui dans le cas de l'adsorption de l'hydrogène seul ont une stabilité proche de celle des sites ternaires. Dans ce cas de co-adsorption, les sites quaternaires apparaissent plus stables que les sites ternaires correspondants pour les éthylènes Top et Top90. Par contre le Bridge Q(0,0) qui est la deuxième espèce la plus stable reste moins stable que le Bridge T(1,0) de 40 meV.

Hauts taux de couverture en H

Les taux de couverture importants en hydrogène sont intéressants car spontanément sans autre molécule adsorbée, ils tendent à se reconstruire en (2×1) . La reconstruction couramment admise pour des températures basses est une reconstruction de type Zigzag (Zg) [65]. Cependant la co-adsorption peut a priori changer le site d'adsorption stable de l'hydrogène. Nous avons donc calculé les sites de co-adsorption dans une cellule 2×2 , pour un taux de couverture en H de 1M.C. et de 0.25 M.C. en éthylène, pour divers sites de co-adsorption pour l'éthylène et pour les hydrogènes : des sites Zigzag (Zg) et des sites linéaires (Ln) où tous les hydrogènes sont alignés dans des sites quaternaires. Les résultats sont présentés dans le tableau 6.7.

Les sites de co-adsorption Linéaires sont beaucoup moins stables que les sites Zigzag de près de 200 meV. Ces sites de co-adsorption sont donc peu probables.

Les sites Zigzag apparaissent comme les sites d'adsorption de l'éthylène les plus stables. Aucun site Top90 n'a été trouvé stable : cette géométrie converge vers un éthylène Top51.6 dont l'axe C-C fait un angle de 51.6° par rapport à la direction $[1 \ \bar{1} \ 0]$ de la surface.

	E_{abs} (eV)	C-C (Å)	C-Pd (Å)	Pd-Pd (C_2H_4) (Å)	Pd-Pd (H) (Å)	H-Pd ₂ (Å)
Top (Zg)	-0.723	1.384	2.249	-	2.822	1.741
Top51.6 (Zg)	-0.792	1.383	2.250	-	2.817	1.767
Bridge (Zg)	-0.823	1.419	2.190	2.718	2.896	1.732
Top (Ln)	-0.532	1.391	2.232	-	-	1.852
Top90 (Ln)	-0.530	1.386	2.222	-	-	1.838
Bridge (Ln)	-0.573	1.423	2.162	2.719	-	1.851

TAB. 6.7 – Éléments de géométrie de l'éthylène co-adsorbé sur du Pd(110) avec H atomique pour différents sites de co-adsorption : Zigzag (Zg) et linéaire (Ln). La distance Pd-Pd la plus proche est celle de dessous de liaison C-C pour les éthylènes pontés. La distance H-Pd₂ est entre l'hydrogène atomique et le Pd de deuxième couche le plus proche. La référence énergétique est la surface de Pd nue pour la surface et l'énergie d'adsorption d'un hydrogène en structure Zg pour les hydrogènes.

Le site d'adsorption le plus stable reste le site Bridge (Zg). Mais, on observe que les deux sites les plus stables, le Bridge (Zg) et le Top51.6 (Zg) ont des énergies de co-adsorption très proches séparées de seulement 31 meV. Cette différence est extrêmement réduite par rapport aux différences d'énergie des éthylènes Bridge et Top sur une surface de Pd(110) qui est de 170 meV : la différence d'énergie a été divisée par plus de 5. Pour une différence d'énergie d'adsorption si faible, la quantité de Top51.6 (Zg) sur la surface n'est plus négligeable devant celle de Bridge (Zg) (à 150K la quantité de Top51.6 (Zg) est $\frac{1}{10}$ celle de Bridge (Zg)).

Du point de vue géométrique, on observe une diminution de la liaison C-C et une forte augmentation des liaisons C-Pd (0.03-0.04 Å). Ces variations de géométrie sont en accord avec un affaiblissement de l'adsorption de l'éthylène sur cette surface qui traduit une certaine répulsion H-éthylène à courte portée déjà observée précédemment.

Les structures Bridge (Zg) et Top51.6 (Zg) sont présentées dans la figure 6.16.

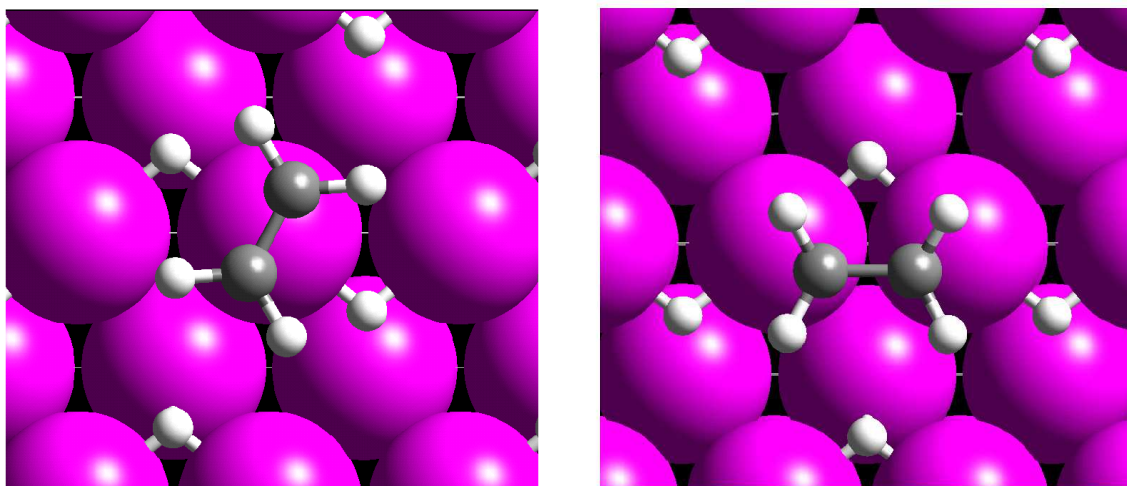


FIG. 6.16 – Représentation des structures Top51.6 (Zg) (à gauche) et Bridge (Zg) à droite. La direction $[1 \bar{1} 0]$ est l'horizontale.

La structure Bridge (Zg) est de symétrie C_v : la molécule d'éthylène est inclinée par rapport au plan vertical d'un angle de 12.2° . Cette inclinaison semble être l'indice d'une répulsion entre l'hydrogène le plus près de la liaison C-C et l'éthylène. La structure Top51.6 (Zg) voit sa liaison C-C inclinée d'un angle de 51.6° qui permet au système π de l'éthylène d'être perpendiculaire aux deux H les plus près de la liaison C-C, et sa symétrie locale est C_{2v} .

Ces deux déformations de la géométrie de l'éthylène par rapport à ses structures sur Pd(110) reflètent les transformations dans la structure électronique liée à l'adsorption d'hydrogène sur la surface.

6.3.2 Structures électroniques

Dans cette partie, nous nous intéresserons à la structure électronique des sites de co-adsorption à 1M.C. d'hydrogène. En effet, ce sont eux qui présentent le plus grand changement de stabilité relative ; le site Top51.6 (Zg) devient quasiment aussi stable que le site Bridge (Zg). Aussi, il est particulièrement intéressant de comprendre l'effet de l'hydrogène sur cette modification de stabilité. Dans un premier temps nous allons étudier les modifications qu'entraîne l'adsorption de H sur le Pd.

Structure électronique de la surface $Pd(110),H(Zg)$

La figure 6.17 représente les densités d'états projetées sur les orbitales d_{z^2} et d_{xz} pour une surface hydrogénée à 1 M.C. reconstruite Zg.

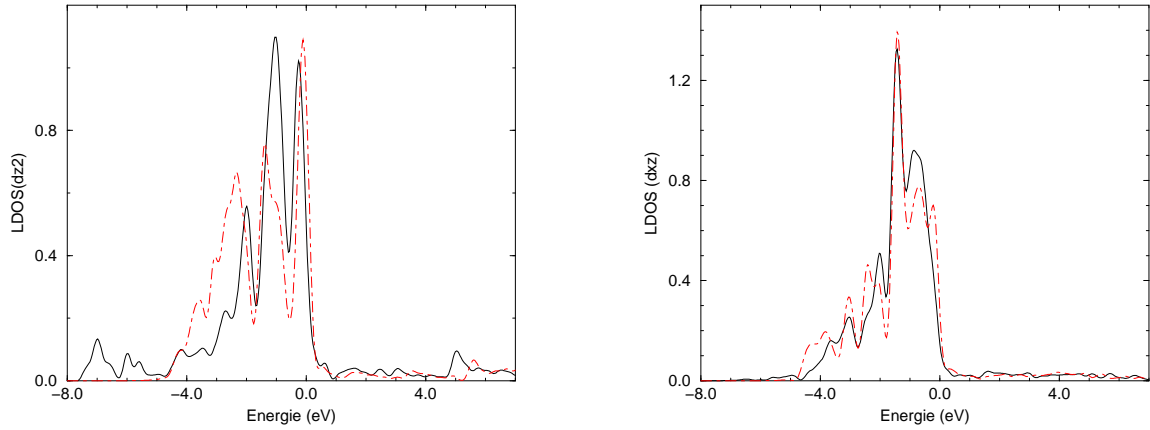


FIG. 6.17 – LDOS projetée sur les orbitales d_{z^2} (à gauche) et d_{xz} (à droite) d'un Pd de surface pour une surface $Pd(110)$ hydrogénée (1M.C.) reconstruite 2x1 Zg (trait continu) et pour une surface $Pd(110)$ seule (trait discontinu).

On observe que la bande associée à l'orbitale d_{z^2} est assez fortement modifiée par la présence de l'hydrogène. On note l'apparition de pics larges vers +5, -6 et -7 eV correspondant à l'interaction avec l'hydrogène. L'interaction avec l'hydrogène induit le passage d'une partie de la bande d au dessus du niveau de Fermi (pic à +5 eV) et la diminution de la densité d'état entre -2 et -4 eV. On observe l'apparition d'un pic intense vers -1 eV et la diminution de 200 meV du pic juste en dessous du niveau de Fermi.

Deux effets semblent s'opposer pour cette orbitale : d'une part, il y a interaction avec l'hydrogène (interaction modérée) qui induit le passage d'une partie de la bande d au dessus du niveau de Fermi et un déplacement moyen de la bande vers les plus hautes énergies de + 40 meV par rapport au $Pd(110)$ (ce qui tend à diminuer la charge de l'orbitale), et d'autre part le restant de bande d se contracte (diminution en énergie des niveau près du niveau de Fermi et apparition d'un pic intense) qui tend au contraire à augmenter la charge à cause du pic à -0.2 eV dans le $Pd(110)$ qui passe en dessous du niveau de Fermi pour le $Pd(110),H(Zg)$. Au total, c'est le deuxième effet qui est majoritaire ce qui entraîne la charge légère de la bande d_{z^2} .

La bande associée à l'orbitale d_{xz} est beaucoup moins modifiée que la d_{z^2} . L'interaction avec l'hydrogène adsorbé est faible comme le montre le pic peu intense vers -6, -7 eV : les hydrogènes sont quasiment dans les plan nodaux des orbitales d_{xz} . On observe une augmentation de la position moyenne de bande η_1 de 70 meV et une forte contraction de la largeur de bande η_2 de 100 meV par rapport au $Pd(110)$. Cette contraction de la bande d_{xz} induit une forte diminution des états occupés qui subissent une diminution d'énergie de 0.2 eV. Donc, la position moyenne de la bande d_{xz} augmente mais moins fortement que la diminution de largeur de bande : cela induit une forte diminution de la position des états d_{xz} près du niveau de Fermi.

Une cause possible de cette contraction de ces deux bandes d est liée au fait que les hydrogènes se lient avec 4 des 7 voisins d'un Pd de surface. Il y a alors compétition entre l'interaction Pd-Pd et Pd-H, ce qui conduit à une diminution de l'interaction Pd-Pd existante, et a pour conséquence de diminuer la

largeur de bande (liée à la force d'interaction Pd-Pd). Or les effets de champs autocohérents limitent la charge ces orbitales quasi-pleines qui tendraient à se remplir encore plus avec la baisse de η_2 (qui fait passer les dernières d vides en dessous du niveau de Fermi) en augmentant la position moyenne de bande η_1 .

Donc, en plus d'un effet directe sur les orbitales du Pd l'hydrogène a un effet indirecte par sa liaison avec les Pd voisins qui conduit a une forte diminution de η_2 . La modification de ces deux orbitales va être a priori importante pour expliquer la modification de l'adsorption de l'éthylène sur les surfaces hydrogénées car se sont elles qui interagissent avec ses orbitales frontières π et π^* .

Structures électroniques du site de co-adsorption Bridge (Zg)

Nous avons calculé la variation de la densité électronique au cours d'une adsorption d'éthylène sur du $Pd(110)$ hydrogéné (site Zg) pour le site Bridge. Les courbes d'isodensité positive et négative de la variation de densité électronique sont présentées dans la figure 6.18.

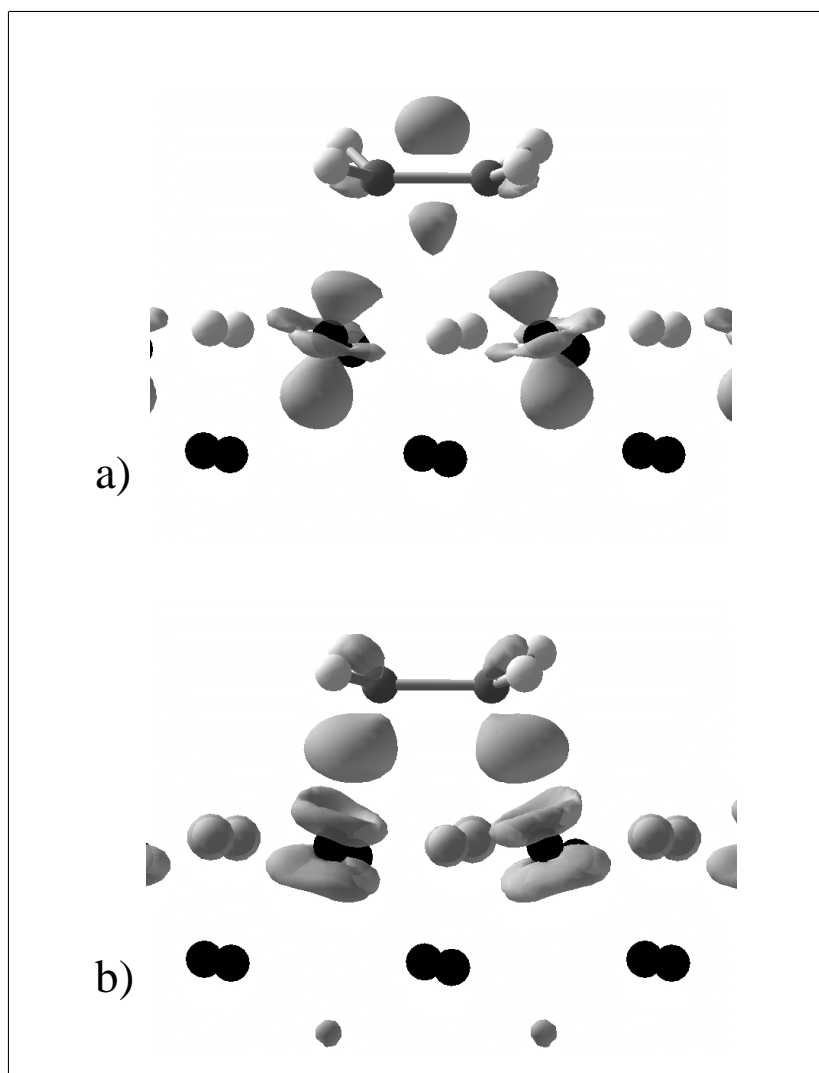


FIG. 6.18 – Courbe d'isodensité négative (a) et positive (b) de la variation de la densité électronique lors de l'adsorption de l'éthylène sur une surface $Pd(110)$ hydrogénée de reconstruction Zigzag.

Ces courbes d'isodensité sont très proches de celles observées pour l'adsorption de l'éthylène sur $Pd(110)$. La principale différence est que les hydrogènes gagnent en densité électronique dans des orbitales de type s au cours de l'adsorption de l'éthylène. On s'attend donc à ce que le mécanisme d'adsorption de l'éthylène soit au premier ordre identique pour les surfaces $Pd(110)$, hydrogénées ou non.

De manière à étudier plus précisément la modification de la densité électronique induite par la présence de l'hydrogène nous avons tracé dans la figure 6.19 la densité d'état d projeté sur un des Pd en contact avec l'éthylène et sur l'hydrogène le plus proche de la liaison C-C.

Sur la LDOS sur les orbitales d du Pd en contact avec l'éthylène, nous observons un déplacement global de la bande d vers les plus basses énergies. Il y a disparition d'un pic de densité vers -0.5 eV et apparition d'un pic étendu en dessous de -5 eV. Ce dernier pic étendu correspond à un pic de la LDOS sur la s de l'un des hydrogènes. On peut donc considérer que ce pic étendu est lié à l'interaction Pd - H. Nous retrouvons aussi les pics d'interaction Pd-éthylènes décrits dans la partie précédente.

De manière à trouver l'influence de l'hydrogène sur le système π de l'éthylène nous avons tracé les projections sur ce système π combinaison liante et π^* , combinaison anti-liante des orbitales p_z des

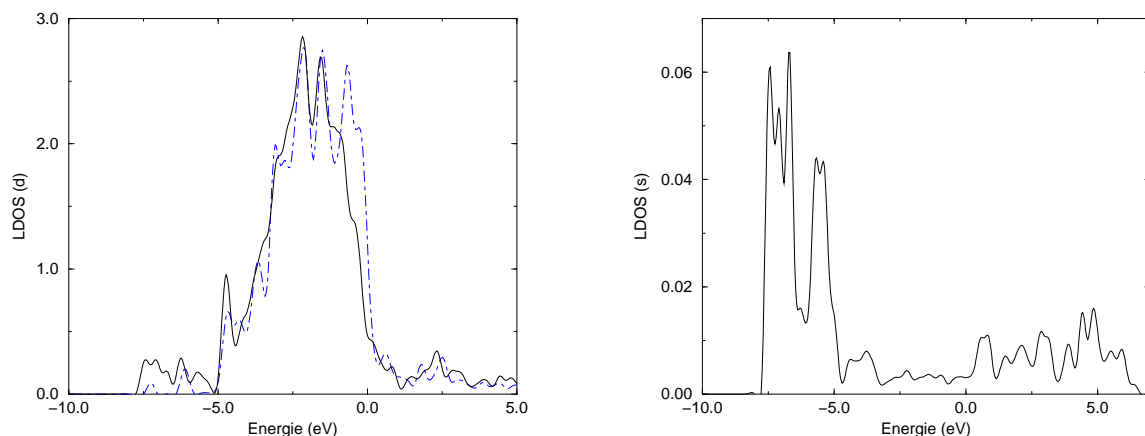


FIG. 6.19 – LDOS projetée sur les orbitales d de l'atome de Pd en contact avec l'éthylène (à gauche) pour une surface Pd(110) reconstruite 2x1 Zg (trait continu) et avec une surface Pd(110) seule. Ldos projetée sur l'orbitale s de l'atome d'hydrogène le plus proche de la liaison C-C.

deux carbones dans la figure 6.20.

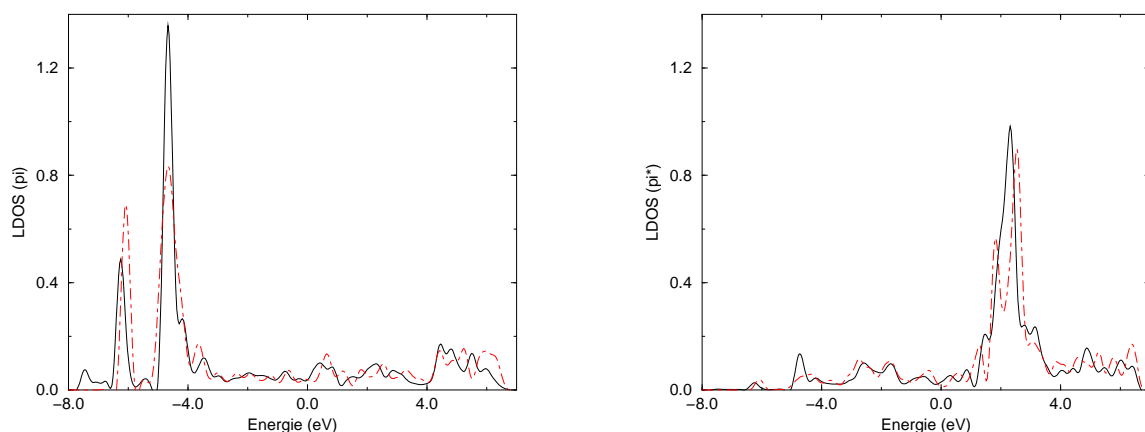


FIG. 6.20 – LDOS projetée sur le système π (à gauche) et π^* de l'éthylène sur une surface Pd(110),4H,Zg (en trait continu) et Pd(110) pure (en trait discontinu).

Il y a apparition d'un pic large vers -7 eV, diminution d'intensité du pic à -6.2 eV et augmentation de celui à -4.6 eV.

Le pic à -7 eV correspond à un pic de LDOS sur l'hydrogène adsorbé, donc on peut l'attribuer à une interaction π -1s de l'hydrogène. Cette interaction est du type interaction (faible) à 4 électrons donc répulsive entre l'hydrogène et l'éthylène. Le pic vers -4.7 eV augmente en intensité et diminue en largeur ce qui est le signe d'un comportement plus moléculaire de la part de l'éthylène. Le système π^* subit une diminution de charge par rapport au cas adsorbé sur Pd(110). De plus, le dédoublement des pics vers 2.3 eV disparaît pour la surface hydrogénée et le pic résiduel est plus intense, signe d'un fort caractère moléculaire. Cette diminution de charge du système π^* traduit une contribution π^* en dessous du niveau de Fermi plus faible. Or, cette contribution est une contribution très liante pour l'adsorption de l'éthylène sur la surface. On s'attend donc à un affaiblissement de la liaison Pd-C, conforme avec ce qui est observé sur les surfaces hydrogénées.

Pour comprendre plus précisément cette diminution de l'interaction du Pd avec le système π^* de l'éthylène nous avons étudié la LDOS sur les combinaisons liantes et anti-liantes d'orbitales d_{z^2} et d_{xz}

qui ont une symétrie convenable pour interagir avec l'éthylène (voir figure 6.21 et 6.22).

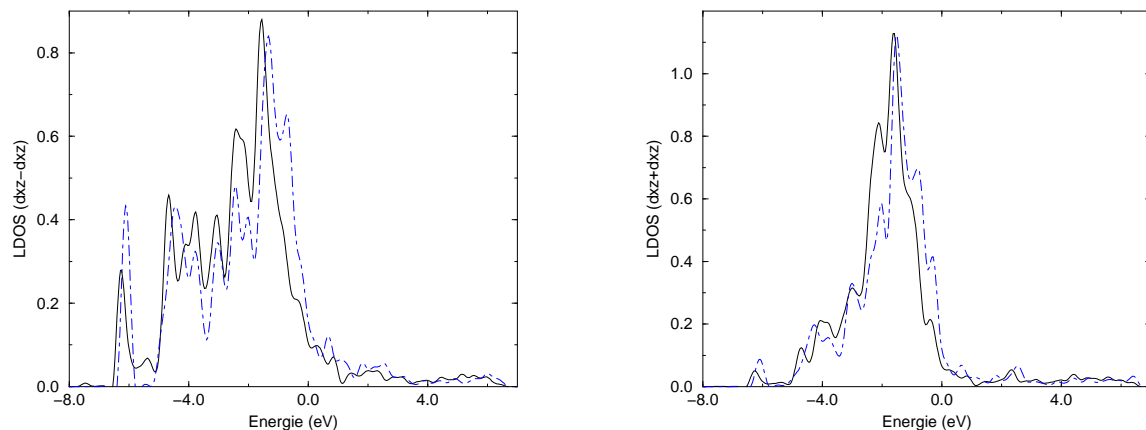


FIG. 6.21 – LDOS projetée sur une combinaison liante ($d_{xz}-d_{xz}$) (à gauche) et anti-liante ($d_{xz}+d_{xz}$) (à droite) d'orbitales des Pd pontés par l'éthylène.

Nous avons vu dans la partie sur la seule surface hydrogénée, que les orbitales d_{xz} voyaient leur position moyenne et leur charge augmenter. La position moyenne $\pi-d_{xz}$ est alors plus grande, donc l'interaction plus faible : il y a donc moins de contribution qui passe au dessus du niveau de Fermi et l'interaction reste donc du type 4 électrons répulsive. Cet effet est renforcé par la charge de cette orbitale d_{xz} qui augmente encore le nombre de niveau d_{xz} en dessous de niveau de Fermi et accentue la répulsion. De plus, les contributions des orbitales ($d_{xz}+d_{xz}$) au dessus du niveau de Fermi sont extrêmement faibles et il n'y a donc que peu d'interaction avec le système π^* de l'éthylène. Mais du fait de la forte contraction de la bande d_{xz} , les niveaux ($d_{xz}+d_{xz}$) les plus proches du système π^* s'éloignent vers les plus basses énergies et leur interaction est encore amoindrie.

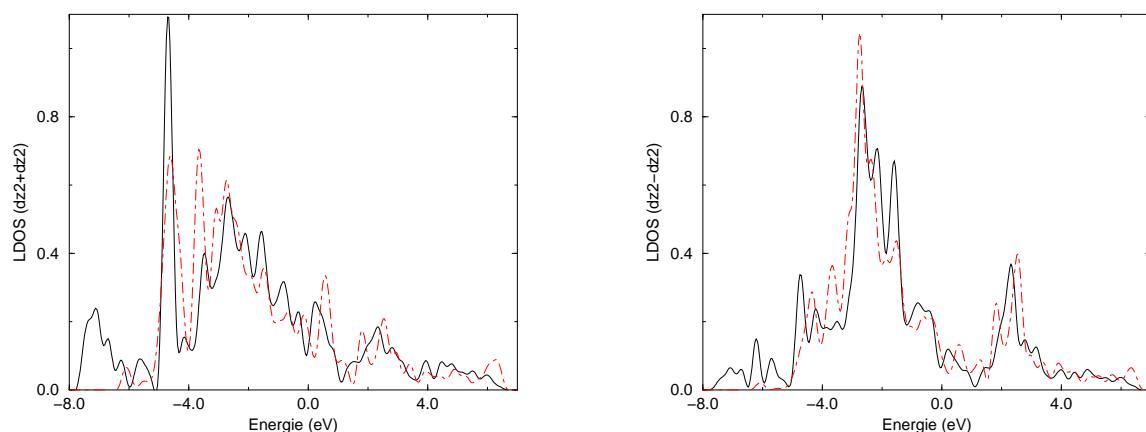


FIG. 6.22 – LDOS projetée sur une combinaison liante ($d_{z^2}+d_{z^2}$) (à gauche) et anti-liante ($d_{z^2}-d_{z^2}$) d'orbitales des Pd ponté par l'éthylène.

Les combinaisons liantes d'orbitales d_{z^2} (i.e. ($d_{z^2}+d_{z^2}$)) interagissent fortement avec les hydrogènes de surface comme le montre le pic intense à -7 eV. Comme nous l'avons vu sur la surface hydrogénée seule la position moyenne de bande augmente et s'ajoute à la contraction de la largeur de bande pour éloigner en moyenne la bande ($d_{z^2}+d_{z^2}$) du système π .

D'une part le système π de l'éthylène entre en compétition avec l'hydrogène pour l'interaction avec la bande ($d_{z^2}+d_{z^2}$) : ceci amoindrit la force de l'interaction Pd-éthylène par rapport à la surface nue

de Pd(110).

L'interaction moyenne du système π avec la bande $(d_{z^2}+d_{z^2})$ diminue car la position moyenne à cette bande augmente. L'effet de cette diminution d'interaction entre $(d_{z^2}+d_{z^2})$ et π diminue le nombre de contributions qui peuvent passer au dessus du niveau de Fermi et contribuer à la liaison : la liaison éthylène-Pd s'affaiblit.

L'interaction $\pi^*-(d_{z^2}-d_{z^2})$ est complexe : d'une part comme on l'a vu précédemment la position moyenne de bande d_{z^2} augmente, mais la largeur de cette bande diminue encore plus. En moyenne la différence d'énergie entre le système π^* et la bande $(d_{z^2}-d_{z^2})$ diminue, mais les contributions les plus proches en énergies du systèmes π^* ont une énergie qui diminue augmentant la différence d'énergie avec la π^* . Or, ce sont les états les plus proches qui interagissent le plus : l'augmentation de l'interaction liée à la diminution de la différence d'énergie moyenne entre π^* et $(d_{z^2}-d_{z^2})$ peut être inférieure à la perte de l'interaction liée à l'augmentation de distance entre π^* et les contributions de la bande $(d_{z^2}-d_{z^2})$ les plus hautes en énergie. Globalement l'interaction liante $\pi^*-(d_{z^2}-d_{z^2})$ diminue alors.

En résumé, la diminution de l'énergie d'adsorption de l'éthylène sur le Pd(110) hydrogéné est liée d'une part à l'augmentation de la répulsion $\pi-(d_{z^2}+d_{z^2})$ et $\pi-(d_{xz}-d_{xz})$, liée à une interaction plus faible qui limite le passage de contribution au dessus du niveau de Fermi, à la diminution de l'interaction $\pi^*-(d_{z^2}-d_{z^2})$ et enfin, à la répulsion directe π -s de l'hydrogène à côté de l'éthylène. L'inclinaison de l'éthylène par rapport au plan vertical peut être vue comme une déformation visant à diminuer cette dernière interaction.

Structure électronique du site d'adsorption Top51 (Zg)

Nous avons calculé la variation de la densité électronique au cours d'une adsorption d'éthylène sur du Pd(110) hydrogéné (site Zg) pour le site Top51. Les courbes d'isodensité positive et négative de la variation de densité électronique sont présentées dans la figure 6.23.

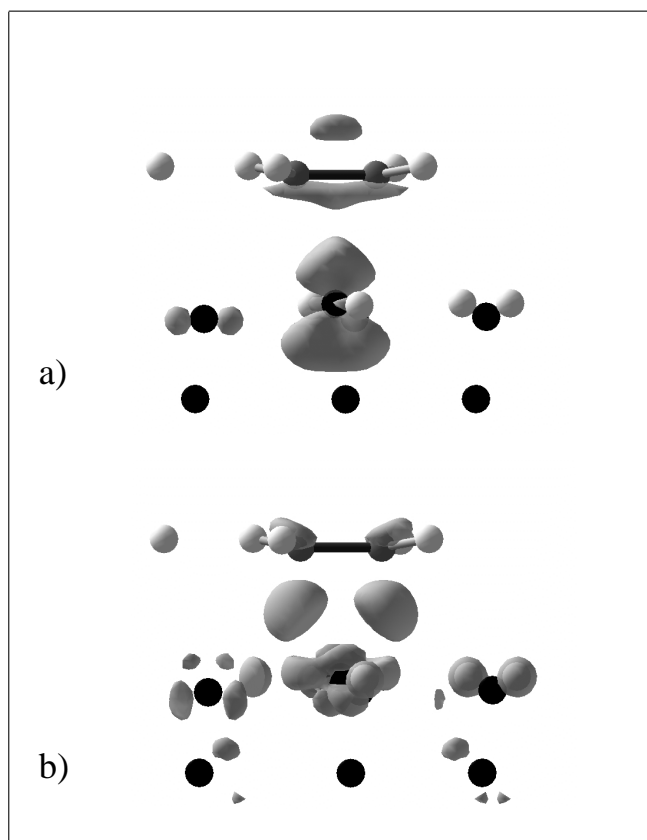


FIG. 6.23 – Courbe d'isodensité négative (a) et positive (b) de la variation de la densité électronique lors de l'adsorption de l'éthylène en site Top51 sur une surface Pd(110) hydrogénée de reconstruction Zigzag.

Encore une fois la forme de ces courbes d'isodensité sont semblables à celles obtenues dans le cas

de l'éthylène Top adsorbé sur une surface $Pd(110)$ nue. Le mécanisme d'adsorption doit donc rester relativement proche.

Dans un premier temps étudions la LDOS des orbitales d sur l'atome de Pd sous l'éthylène et sur l'un des H à coté de l'éthylène (voir figure 6.24).

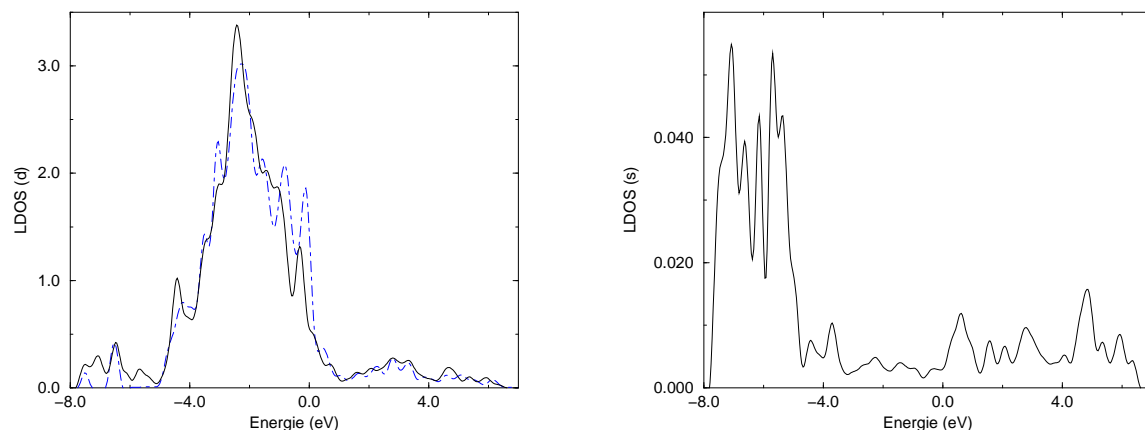


FIG. 6.24 – LDOS projetée sur les orbitales d de l'atome de Pd en contact avec l'éthylène (à gauche) pour une surface $Pd(110)$ reconstruite 2×1 Zg (trait continu) et avec une surface $Pd(110)$ nue. Ldos projetée sur l'orbitale s de l'atome d'hydrogène le plus proche de la liaison C-C.

Comme dans le cas Bridge, le pic vers -7.0 eV est présent à la fois dans la LDOS des orbitales d du Pd et de l'orbitale s de l'hydrogène, il existe donc une interaction entre ces deux orbitales. L'énergie moyenne de la bande d diminue par rapport au cas sans adsorption d'hydrogène.

Les LDOS sur le système π et π^* sont présentées dans la figure 6.25. De même que dans le cas Bridge, les pics du système π de l'éthylène sont moins larges et plus intenses indiquant une augmentation du caractère moléculaire de l'éthylène : l'interaction avec la surface décroît.

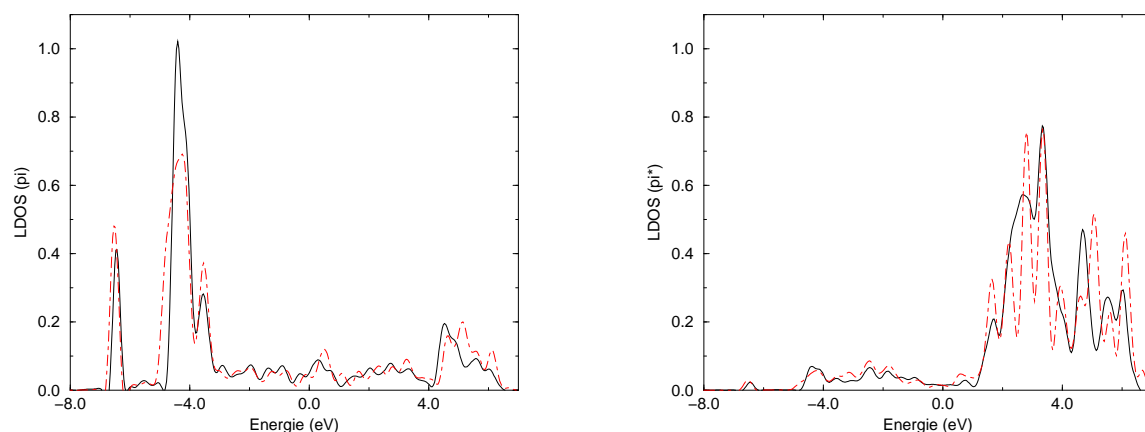


FIG. 6.25 – LDOS projetée sur le système π (à gauche) et π^* de l'éthylène Top51 sur une surface $Pd(110)$, 4H,Zg (en trait continu) et $Pd(110)$ pure (en trait discontinu).

Les nombreux pics observés pour le système π^* vers 5 eV ont coalescé en un amas large : l'interaction est moins forte donc l'éclatement du système π^* diminue ainsi que les contributions en dessous du niveau de Fermi (fortement liantes). Cependant, l'amas de la π^* reste large indiquant que l'interaction reste importante. On note aussi l'absence d'un pic de résonance de la structure π vers -7 eV comme dans le cas du Bridge : il n'y pas d'interaction π -hydrogène directe. L'éthylène subit donc une diminution

de la liaison Pd-C, mais celle-ci n'est pas trop forte grâce à la conservation d'un système π^* encore fortement interagissant.

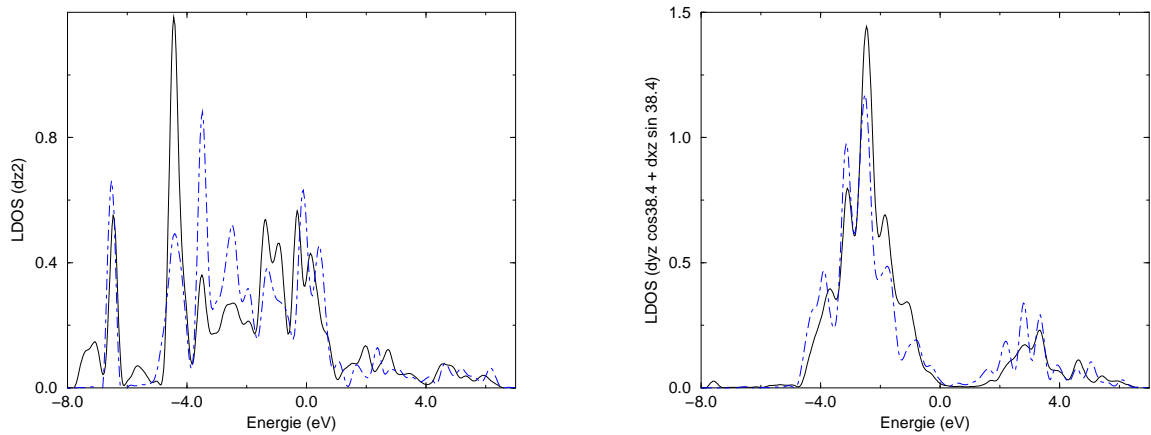


FIG. 6.26 – LDOS projetée sur l'orbitale d_{z^2} du Pd portant l'éthylène Top51 (à gauche) sur Pd(110), 4H(Zg) (trait plein) et Pd(110) (pointillé). A droite on a représenté la combinaison d'orbitale $(d_{yz}\cos(38.4) + d_{xz}\sin(38.4))$ ayant la symétrie du système π^* . En pointillé on a tracé l'orbitale d_{xz} pour un éthylène sur une surface Pd(110) nue.

L'orbitale d_{z^2} n'interagit par symétrie qu'avec le système π de l'éthylène (voir figure 6.26). Sur la surface Pd(110) hydrogénée, la bande d_{z^2} interagit avec l'hydrogène adsorbé et sa position moyenne η_1 augmente. Comme dans le cas du Bridge, cela induit une diminution de l'interaction avec le système π de l'éthylène à la fois par diminution de l'interaction moyenne π - d_{z^2} qui diminue le nombre de d'états qui passe au dessus du niveau de Fermi (augmentation de la répulsion) et par compétition directe avec l'hydrogène sur un système d'orbitales comparable. Cela induit une augmentation du nombre des niveaux d_{z^2} en dessous du niveau de Fermi, ce qui augmente les interactions anti-liantes avec l'éthylène et donc diminue la force de la liaison Pd-C.

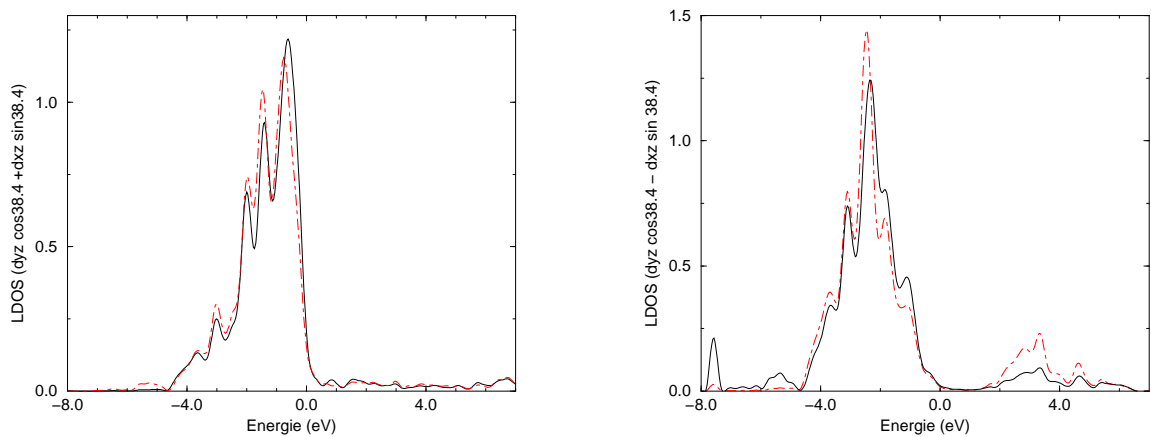


FIG. 6.27 – LDOS de la combinaison d'orbitale $(d_{yz}\cos(38.4) - d_{xz}\sin(38.4))$ perpendiculaire au système π^* (en trait plein), et $(d_{yz}\cos(38.4) + d_{xz}\sin(38.4))$ interagissante avec le système π^* (pointillés) pour une surface hydrogénée seule (à gauche) et hydrogénée (à droite).

Pour étudier les interactions du système π^* avec les orbitales d du Pd, nous avons utilisé la combinaison d'orbitale $(d_{yz}\cos(38.4) + d_{xz}\sin(38.4))$ qui a la symétrie d'interaction avec le système π^* de l'éthylène à la fois pour la surface hydrogénée et pour la surface co-adsorbée (voir la fig. 6.27).

Cette orbitale a un aspect proche de celui de la d_{xz} de la surface Pd(110) nue. Les interactions avec des orbitales d et du système π^* restent alors pratiquement inchangées (même si il y a diminution légère de l'occupation).

La rotation de l'éthylène par rapport à la direction $[1 \bar{1} 0]$ permet d'une part une interaction π de l'éthylène 1s des hydrogènes quasi-nulle contrairement au cas Bridge, en augmentant au maximum la distance C-H(adsorbé). De plus, cette rotation permet à l'éthylène d'interagir avec une orbitale (avec la $(d_{yz}\cos(38.4)+d_{xz}\sin(38.4))$) dont le plan nodal contient les H adsorbés les plus proches (aucune interaction par symétrie). En effet, si l'on regarde l'orbitale orthogonale pointant vers les H $(d_{yz}\cos(38.4)-d_{xz}\sin(38.4))$ (voir fig. 6.27, on voit qu'elle interagit avec ces H de surface (pic vers -7eV). Une telle interaction ne peut que déstabiliser l'adsorption de l'éthylène en décalant la bande vers les basses énergies (voir la LDOS pour la surface nue) et limitant l'interaction de cette orbitale avec le système π^* de l'éthylène. Cette diminution n'est pas liée seulement à une interaction directe $(d_{yz}\cos(38.4)-d_{xz}\sin(38.4))$ -H(adsorbé), mais plutôt à la diminution de l'interaction de cette orbitale avec les orbitales des Pd voisins liés aux H.

Pour minimiser ces interactions répulsives (directe avec le H et indirecte au travers des d_{yz} et d_{xz}), l'éthylène tourne sur son axe et prend un angle de 51.6° par rapport à la direction $[1 \bar{1} 0]$. L'éthylène Bridge possède moins de degrés de liberté de rotation et ne peut minimiser aussi bien ces interactions répulsives. Mais comme ce dernier site est plus stable au total les sites de co-adsorption Top et Bridge deviennent d'énergie proches pour les hauts taux de couverture en H.

Maintenant nous allons étudier l'effet des hauts taux de couverture en hydrogène de la surface de Pd(110) sur la fréquence de vibration de l'éthylène.

6.3.3 Calcul de fréquence

Nous avons effectué les calculs de spectres de vibration pour les éthylènes en site Bridge et Top51 co-adsorbés avec des H en site (Zg). Les spectres obtenus sont présentés dans la table 6.8 et comparés à l'expérience.

vibration (mev)	mode	C ₂ H ₄ ,4H (Bridge)	C ₂ H ₄ ,4H (Top51)	exp [75] C ₂ H ₄	C ₂ D ₄ ,4H (Bridge)	C ₂ D ₄ ,4H (Top51)	exp ₁ C ₂ D ₄	exp ₂ C ₂ D ₄
C-H stretch	$v_1 : a_2$	384	388	-	286	289	-	275/268 -
	$v_2 : b_2$	387	392	377	288	291	(284)	
	$v_3 : a_1$	373	380	365	272	278	272	
	$v_4 : b_1$	372	378	-	269	273	-	
C=C stretch scissors	$v_5 : a_1$	180	187	186	155	169	166	170/153
	$v_6 : b_1$	172	175	174	127	130	(-)	-
	$v_7 : a_1$	143	155	151	114	117	118	118
	$v_8 : a_2$	147	146	-	117	118	-	-
twist ?? wag	$v_9 : b_1$	113	113	-	91	90	-	-
	$v_{10} : a_1$	104	112	113	77	84	84	82
rock	$v_{11} : a_2$	104	116	-	75	81	-	-
	$v_{12} : b_2$	107	99	-	74	71	-	-
Pd-C	$v_{13} : b_2$	62	64	69	46	46	(50)	-
	$v_{14} : b_1$	51	42	44	45	37	-	-/48
	$v_{15} : a_1$	39	36	38	38	35	37	35

TAB. 6.8 – Comparaison des spectres de vibration calculés pour l'éthylène et l'éthylène deutérié adsorbés en sites Top51 et Bridge sur des surfaces Pd(110), 1MC (2x1)-H (Zg) et des spectres expérimentaux. L'exp₁ est réalisée pour 0.1 M.C[76]. d'éthylène et 1M.C. d'hydrogène : les valeurs entre parenthèses proviennent d'une autre expérience [75] similaire. L'exp₂ est réalisé pour 1 M.C. d'hydrogène et saturation de la surface en éthylène [76]

Les spectres de vibration sont proches de ceux obtenus dans le cas de la surface Pd(110) nue. Les principales différences s'observent pour les vibration C-H et C-D ($v_1 - v_4$) qui subissent une diminution d'énergie de 10 meV sauf pour le C₂D₄ (Bridge) dont les fréquences ne changent pratiquement pas et pour quelques vibration de basse énergie (principalement $v_{11} - v_{12}$ etc...). Les fréquences d'élongation C=C (v_5) augmentent toutes légèrement pour les surfaces hydrogénées ce qui est en accord avec un affaiblissement de la liaison C-Pd qui induit un renforcement de la liaison C=C : ceci est confirmé par la vibration C-Pd (v_{15}) qui se trouve diminuée par rapport à la surface nue.

A partir de ces calculs, nous pouvons attribuer les pics expérimentaux. Deux expériences où seul le taux de couverture de l'éthylène change ont été réalisées [76]. La première a été effectuée pour un taux de couverture de 0.1 MC en éthylène et les résultats sont résumés dans la table 6.8 dans les colonnes exp. A la fois les vibrations de C₂H₄ (vibrations v_5 , v_{10} et éventuellement v_7 selon son attribution) et de C₂D₄ (vibrations v_5 clairement et v_{10}) tendent à indiquer un site d'adsorption de l'éthylène Top51. La deuxième expérience a été effectuée pour des taux de couverture en éthylène plus importants (0.5 M.C.-saturation) et les résultats expérimentaux sont présentés dans la colonne exp₂. Dans ce cas, on observe expérimentalement deux pics pour la vibration d'élongation C=C (v_5 , v_{14} correspondant à la fois à la présence d'éthylène en site Bridge et Top51. Les hauts taux de couverture en éthylène semblent donc induire le mélange de sites de co-adsorption de l'éthylène Bridge et Top.

6.4 Discussion

Le site d'adsorption de l'éthylène apparaît fortement dépendant d'une part de la présence d'hydrogène sur la surface et d'autre part de la quantité d'éthylène présent. Le site stable sur la surface Pd(110) est le site Bridge du point de vue des énergies d'adsorption calculées. Ce site est 170 meV plus stable que tous les autres sites. De plus, les énergies de vibration observées expérimentalement correspondent aux vibrations calculées du site Bridge (malgré une attribution a priori inexacte de la part des expérimentateurs). Ces deux éléments convergent donc fortement pour un site d'adsorption

de l'éthylène Bridge sur la surface de $Pd(110)$ nue ou faiblement hydrogénée.

Les surfaces de $Pd(110)$ hydrogénées ($1M.C.-(2 \times 1)-H$) sont plus complexes à analyser. En effet, du point de vue énergie d'adsorption, sur ces surfaces l'éthylène Bridge est légèrement plus stable que le site Top51, mais seulement de 30 meV (bien moindre que sur les surface $Pd(110)$ nues). Une différence d'énergie aussi faible induit une coexistence des deux espèces sur la surface (10 % de Top51 et 90 % Bridge). Cependant expérimentalement à faible taux de couverture en éthylène, on n'observe que les vibrations associées au site Top51.

Cette différence entre le calcul et l'expérience peut s'expliquer de deux manières. D'une part le code DFT que nous utilisons comprend un certain nombre d'approximations (fonctionnelle d'échange corrélation, pseudo-potentiels, points-k etc...) et donc il se peut que ces approximations conduisent à une inversion de stabilité des sites d'adsorption. Pour étudier ce point, nous avons augmenté énormément la densité de points-k, augmenté la précision du calcul, changé nos pseudo-potentiels Vanderbilt pour des potentiels PAW (Projected Augmented Wave) prenant en compte exactement un grand nombre d'électrons sensés être de meilleure qualité. Le résultat de ces études est que la différence d'énergie reste quasiment constante quelque soient les méthodes et précisions employées (déviations de 10 meV au plus). Le seul point qu'il resterait à tester est l'emploi de fonctionnelles d'échange-corrélation plus précises que la Perdew-Wang 91 que nous avons utilisé.

Une autre manière d'expliquer cette différence est qu'un H passe en site de sous surface et augmente la déstabilisation du site Bridge qui alors deviendrait moins stable que le site Top51. La détermination très précise du taux de couverture de H (qui est très difficile du fait de la présence de H dans le vide de l'enceinte et dans le Pd massif) permettrait de trancher entre ces deux hypothèses.

Pour les hauts taux de couverture en éthylène (0.5 M.C.), on observe la coexistence des deux sites d'adsorption. Les images STM de ces surfaces [84] montrent la présence de deux zones différentes de co-adsorption : l'une identique aux domaines observés sur du $Pd(110)$ et d'autres plutôt linéaires dans la direction $[1 \bar{1} 0]$. Lorsque l'on augmente le taux de couverture en éthylène sur la surface $Pd(110)$ hydrogénée l'énergie perdue par rapport à une surface où les hydrogènes et les éthylènes sont séparés augmente fortement (100 meV par éthylène) : cela se comporte comme une forte répulsion éthylène-hydrogène. Donc, le passage d'atomes d'hydrogène de la surface vers des sites plus massifs, même s'ils sont moins stables que les sites de surface permettent au système de minimiser son énergie totale. Si la concentration locale en hydrogène diminue, le site stable est alors le site Bridge. Or, le site Bridge interagit fortement avec les hydrogènes dans la direction $[1 \bar{1} 0]$, donc on peut supposer qu'un site se caractériserait par des structures linéaires dans la direction $[1 \bar{1} 0]$ comme observé expérimentalement. Cette dernière interprétation est l'opposé de ce qui est proposé expérimentalement et il faudrait reprendre l'adsorption de l'éthylène pour les plus hauts taux de couverture pour la confirmer.

En conclusion, les calculs énergétiques et de vibrations comparés aux spectres expérimentaux semblent indiquer que le site d'adsorption de l'éthylène sur $Pd(110)$ supposé Top depuis plusieurs années est en fait un site Bridge. L'énergie de la vibration d'élongation $C=C$ n'est pas toujours une bonne sonde du site d'adsorption : Des sites Bridges peuvent avoir des fréquences d'élongation $C=C$ élevées comme c'est le cas ici.

Par contre la nature de ce site peut changer en fonction du taux de couverture en hydrogène et en éthylène. Pour une surface $Pd(110)$ saturée en hydrogène, pour les faibles taux de couverture en éthylène le site stable devient Top51. Lorsque l'on augmente le taux de couverture d'éthylène, le site stable devient un mélange de site Top et Bridge en raison du passage d'hydrogène dans le Pd massif du fait de la forte répulsion éthylène hydrogène.

Chapitre 7

Mécanisme d'hydrogénation sur Pd(110)

Après l'étude de la co-adsorption de l'éthylène avec l'hydrogène sur les surfaces Pd(110), nous allons passer à la réactivité entre ces deux espèces sur ces surfaces. La réaction d'hydrogénation des alcènes est une réaction très importante du point de vue industriel et pour toute la chimie fine (par exemple la synthèse industrielle du Crixivan par Merck qui est un anti-protéase utilisé dans le traitement du SIDA). Elle a donc été fortement étudiée à la fois expérimentalement et théoriquement. En particulier l'hydrogénation de l'éthylène sur la surface de Pd(111) a été récemment étudiée [85, 86] du point de vue théorique. Expérimentalement, la surface Pd(110) se montre plus réactive pour l'hydrogénation d'une part et d'autre part, elle est la référence idéale pour comprendre la réactivité sur les dépôts Pd/Ni(110).

Un des mécanismes classiques d'hydrogénation des alcènes est de type Horiuti-Polanyi[87] où l'alcène subit une suite d'addition d'hydrogène. D'autres mécanismes ont été proposés comme celui de Farkas² [88] où l'éthylène est d'abord deshydrogéné avant d'être réhydrogéné ou encore des transferts intermoléculaire d'hydrogène entre éthylène et éthylédyne [89]. Cependant le mécanisme Horiuti-Polanyi a été validé expérimentalement par des études spectroscopiques [90] et de plus l'éthylédyne ne semble être qu'une espèce spectatrice[91, 92, 93].

Nous allons nous concentrer sur le mécanisme de Horiuti-Polanyi dans le cas des taux de couverture intermédiaires (0.25 M.C. d'éthylène et 0.25 M.C. d'hydrogène) même si Neurock et al. ont montré [86] que le taux de de couverture des espèces réagissantes pouvait avoir un effet important sur les barrières observées. Cependant cette barrière varie plus du fait de la stabilité des intermédiaires réactionnels que du fait d'un changement de position énergétique des états de transition. Aussi, les chemins à bas taux de couverture donnent de bons indices pour la réactivité à plus haut taux de couverture.

De plus l'étude de l'hydrogénation à ces taux de couverture sert aussi de référence pour l'étude du chapitre suivant sur des surfaces modélisant nos structures 11x2. L'adsorption sur ces structures étant quelque chose qui n'a pas été étudié expérimentalement, nous nous sommes limités aux faibles taux de couverture où les interactions entre espèces interagissantes restent modérées pour éviter les effets de reconstruction de surface rencontrés souvent à haut taux de couverture. Ainsi, nous espérons mettre en lumières les effets purement électroniques qui induisent ce changement de réactivité par rapport aux effets structuraux.

L'hydrogénation de l'éthylène peut être décomposée en quatre étapes principales. La première est la co-adsorption des réactifs gazeux sur la surface. Puis, l'hydrogénation permet le passage de C_2H_4 co-adsorbé avec H sur la surface de Pd(110) à une molécule d'éthyle C_2H_5 adsorbée sur la surface. La troisième étape permet le passage de C_2H_5 à de l'éthane C_2H_6 adsorbé lui aussi sur la surface. Enfin, l'éthane désorbe de la surface de Pd.

7.1 Première hydrogénation

Le nombre de chemins permettant le passage entre chacun de ces intermédiaires est infini. Mais, nous pouvons restreindre ces chemins aux plus probables, c'est à dire aux plus bas en énergie. Pour cela, nous allons déterminer les états de transitions qui caractérisent un chemin minimum.

7.1.1 Détermination des chemins

La première étape pour la détermination des chemins réactionnels est de trouver les sites de co-adsorption éthylène-hydrogène qui permettent de définir le point de départ de la réaction. Les sites de coadsorption les plus stables ont été étudiés dans le chapitre précédent. Pour cette étude nous nous limiterons aux trois sites les plus stables pour l'éthylène : le Bridge, le Top et le Top90. Les hydrogènes doivent alors être en position de réagir avec l'éthylène : c'est à dire d'une part dans des sites suffisamment proches les uns des autres et d'autre part dans une géométrie permettant la réaction. L'état final doit être dans notre cas une molécule d'éthyle ayant une orientation proche de l'éthylène de départ. L'état de transition est situé quelque part entre ces deux géométries limites.

7.1.2 Chemin réactionnel d'état précurseur le site Top

Le premier chemin que nous avons étudié est le chemin débutant par un éthylène dans le site précurseur Top co-adsorbé avec un hydrogène en site T(0,0). Ce point de départ n'est pas le plus bas en énergie, mais sur les surfaces Pd(111) [85], les éthylènes Top se montrent plus réactifs pour l'hydrogénation que les sites Bridges et donc sont à étudier avec une attention particulière.

Description du chemin réactionnel

Le chemin réactionnel est présenté dans la figure 7.1

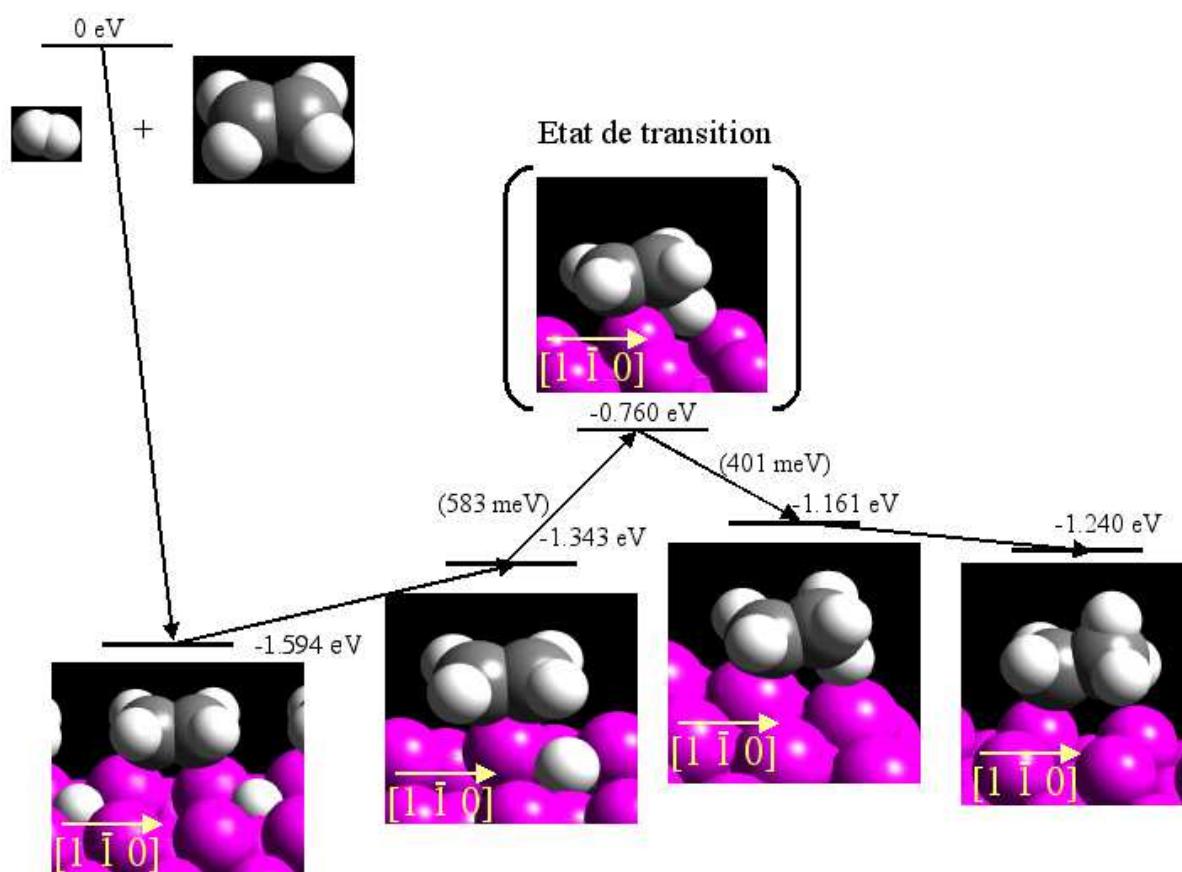


FIG. 7.1 – Chemin réactionnel 1 pour la première hydrogénation de l'éthylène sur Pd(110). Les références énergétiques sont C_2H_4 (*gaz*), H_2 (*gaz*) et Pd(110) nue.

Ce chemin réactionnel commence après la co-adsorption de l'hydrogène et de l'éthylène sur Pd(110) sur le site de plus basse énergie (le Bridge T(1,0)) qui va nous servir de point de départ commun pour tous nos chemins de première hydrogénation. Ensuite, il y a diffusion de l'éthylène vers un site Top T(0,0). Il y a un passage par l'état de transition qui mène à la formation de la liaison C-H. La conformation

du l'éthyle formé est alors éclipsée qui est une conformation de haute énergie. L'éthyle évolue alors vers sa conformation décalée qui est la conformation la plus stable.

Pour que cette réaction se produise, il faut que l'éthylène et l'atome d'hydrogène s'approchent en configuration réactive. Pour cela, l'éthylène passe en site Top, T(0,0) : le coût énergétique est alors de 251 meV entre l'état le plus stable (Bridge T(1,0)) et ce site. A partir de là, il faut passer la barrière d'activation de création de liaison C-H. Pour cela, il faut franchir les 583 meV qui permettent d'atteindre l'état de transition du système vers la molécule d'éthyle adsorbée. Cette énergie est difficilement comparable directement aux résultats obtenus pour les surfaces Pd(111). Cependant, nous pouvons utiliser la différence d'énergie entre l'état de co-adsorption hydrogène-éthylène le plus stable et l'énergie de l'état de transition comme critère de comparaison. Pour les faibles taux de couverture nous trouvons que ce chemin de première hydrogénation est environ 75 meV plus bas que celui trouvé dans le cas du Pd(111) pour les faibles taux de couverture[86]. On retrouve ainsi l'observation expérimentale de la plus grande activité catalytique de la surface de Pd(110) par rapport à la surface de Pd(111).

Il faut noter que contrairement au chemin 3 (correspondant au site de co-adsorption initial (Bridge T(1,0))) que nous verrons un peu plus loin, il n'y a pas a priori de site ponté pour l'hydrogène à côté de l'éthylène Top. Ce site converge vers le site Top T(0,0) de départ et correspond plutôt à un état de transition pour le déplacement de l'hydrogène d'un site Top T(0,0) vers le symétrique de l'autre côté de la rangée de Pd.

Après le franchissement de cet état de transition, le système évolue vers une molécule d'éthyle de conformation éclipsée en Top d'un Pd. Cette conformation semble être un minimum local de l'énergie sans doute stabilisée par la liaison H-Pd dont la longueur de 1.824 Å. On constate aussi que la liaison C-H pour cet hydrogène est 1.15 Å légèrement plus importante que les autres liaisons C-H (1.09Å). Ces deux observations sont en accord avec une interaction attractive entre l'atome de H et le Pd qui affaiblit en conséquence la liaison C-H. Mais la conformation décalée de l'éthyle reste plus stable de 80 meV et constitue le point final de cette première hydrogénation de l'éthylène en éthyle.

État de Transition

L'état de transition étant à la fois le point le plus haut en énergie du chemin réactionnel, et le lieu où la liaison C-H devient prédominante sur les liaisons Pd-H, il est intéressant d'étudier sa géométrie et quelques unes de ces propriétés.

La géométrie de cet état de transition est donnée dans la figure 7.2

Cet état de transition est intermédiaire entre la structure Top et la molécule d'éthyle. La liaison C-C passe de 1.39 Å dans l'éthylène Top à 1.41 dans l'état de transition (ET) et la liaison Pd-C de 2.22 à 2.16 Å pour l'une et 2.35 Å pour l'autre. La liaison C-C perd son caractère double, la liaison Pd-C la plus proche de l'atome d'hydrogène s'affaiblit fortement. La distance C-H est de 1.59 Å : cette distance est en accord avec les distances des états de transitions obtenues dans le cas de Pd(111)[85] où il a été trouvé 1.63 Å. De manière générale la géométrie de cet état de transition est proche de celle obtenue pour la surface Pd(111), ce qui indique une certaine parenté entre les mécanismes réactionnels sur cette surface.

Les vibrations associées à cet états de transitions ont été calculées et sont présentées dans la table 7.1.

Pour ces vibrations associées à l'ET, on constate un affaiblissement de la fréquence C-C en accord avec la diminution du caractère double de la liaison. On observe que la fréquence imaginaire associée au chemin réactionnel (dont on a représenté le mode propre associé dans la figure 7.2) est relativement faible avec 184 cm^{-1} , mais est en accord avec certains résultats obtenues pour les surfaces Pd(111) (où il a été trouvé des fréquences autour de 228 cm^{-1}).

Le vecteur propre associé à la vibration imaginaire est en accord avec la formation d'une liaison C-H : d'une part il y a diminution de la distance C-H et d'autre part, il y a fuite des deux hydrogènes liés au carbone hors du plan horizontal : ceci est cohérent avec une augmentation de l'hybridation du carbone au cours de ce chemin lors de la formation de la liaison C-H.

On observe aussi une diminution légère du nombre d'ondes de la liaison C-C dans l'état de transition à 1485 cm^{-1} par rapport au site d'adsorption Top où ce nombre d'ondes est de 1509 cm^{-1} indiquant l'affaiblissement de la double liaison C-C au cours de la réaction pour finalement obtenir une simple liaison.

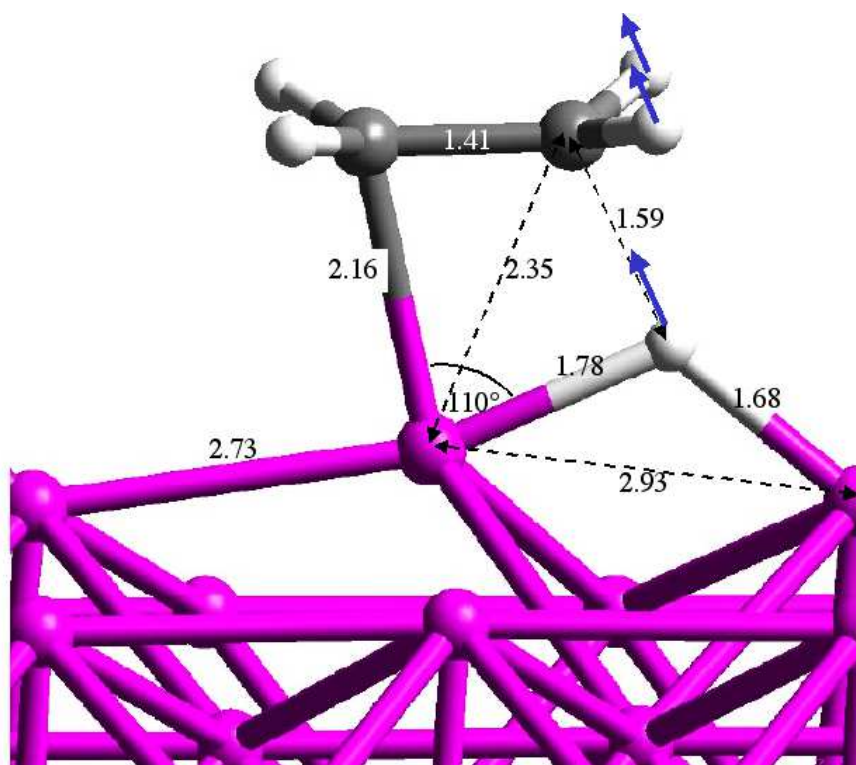


FIG. 7.2 – Géométrie de l'état de transition du chemin 1 d'hydrogénation de l'éthylène. Les distances sont données en Å. Les flèches indiquent le mode propre associé à la fréquence négative de l'état de transition.

Propriétés électroniques

Nous avons étudié les propriétés électroniques de cet état de transition. Pour cela, nous avons d'abord calculé la variation de densité électronique obtenue lors de l'adsorption de l'éthylène sur la surface hydrogénée, toutes les molécules étant dans leur géométrie de l'état de transition. Les courbes d'isodensité sont représentées dans la figure 7.3.

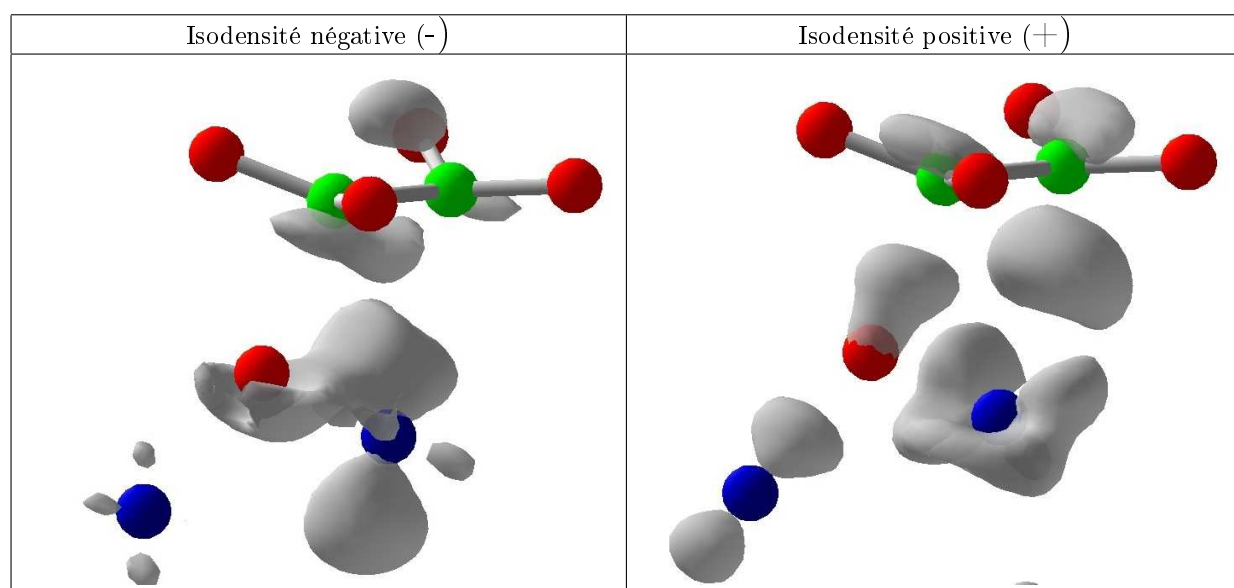


FIG. 7.3 – Courbes d'isodensité négatives (à gauche) et positives (à droite) pour l'adsorption de l'éthylène sur la surface hydrogénée, tous les atomes ayant la géométrie de l'état de transition.

Vibrations (cm ⁻¹)	Chemin 1 (Top)	Chemin 2 (Top 90)	Chemin 3 (Bridge)	Chemin 4 (Éthyle)
v_1	3173	3138	3082	3060
v_2	3154	3114	3048	3026
v_3	3027	3040	3002	2989
v_4	2996	3035	2963	2923
v_5	1485	1454	1883	2872
v_6	1414	1409	1418	1539
v_7	1313	1207	1381	1415
v_8	1216	1192	1230	1413
v_9	1203	1125	1119	1407
v_{10}	1126	1003	1058	1339
v_{11}	974	910	1024	1220
v_{12}	909	874 <i>i</i>	928	1159
v_{13}	828	817	921 <i>i</i>	1011
v_{14}	660	747	839	953
v_{15}	552	671	599	928
v_{16}	347	446	501	695
v_{17}	223	423	399	684 <i>i</i>
v_{18}	220	319	225	484
v_{19}	192	190	193	309
v_{20}	184 <i>i</i>	186	190	256
v_{21}	183	180	185	200
v_{22}	179	176	182	195
v_{23}	175	168	173	192
v_{24}	166	164	172	185
v_{25}	165	160	171	182
v_{26}	152	154	148	176
v_{27}	143	145	143	174

TAB. 7.1 – Vibrations associées aux différents états de transitions des chemins de première hydrogénation de l'éthylène. On n'a indiqué que les 27 fréquences les plus élevées. Les fréquences imaginaires sont indiquées par la présence d'un i

Sur cette figure, on observe la perte de charge importante d'une orbitale ressemblant à une d_{z^2} du Pd portant l'éthylène et du système π de l'éthylène, comme dans les cas de co-adsorption étudiés précédemment. De plus, une perte de charge est observée pour l'hydrogène (orbitale type s) dans la direction des deux Pd qu'il pont : cela indique un raccourcissement de la liaison Pd-H.

On observe une augmentation de densité électronique dans le système π^* de l'éthylène et dans les orbitales de type d_{yz} et d_{xy} , de la même manière que dans le cas de l'éthylène Top. Par contre, il y a charge de la partie de l'espace entre le H et le C cohérent avec le début de création d'une liaison C-H. Enfin, on observe la charge d'une orbitale combinaison de d_{z^2} et de $d_{x^2+y^2}$ signe d'une rupture des liaison Pd-H.

En conclusion, la structure électronique de l'éthylène dans cet état de transition reste proche de celle obtenue pour une site Top pour ce qui est de la liaison Pd-C pour le C le plus proche du Pd. Par contre l'autre carbone à une structure électronique fort différente, pour laquelle il n'y a pas d'interaction importante avec les Pd, mais au contraire un début de liaison avec le H.

7.1.3 Chemin réactionnel d'état précurseur le site Top90

Le deuxième chemin de première hydrogénation de l'éthylène débute par le site de co-adsorption Top90 pour l'éthylène et H dans le site quaternaire au pied de l'éthylène. Ce site de co-adsorption est un des sites les plus stables pour un site Top ou Top90 de l'éthylène.

Description du chemin réactionnel

Le chemin réactionnel à partir de l'état de co-adsorption le plus stable (Bridge, T(1,0)) est indiqué dans la figure 7.4.

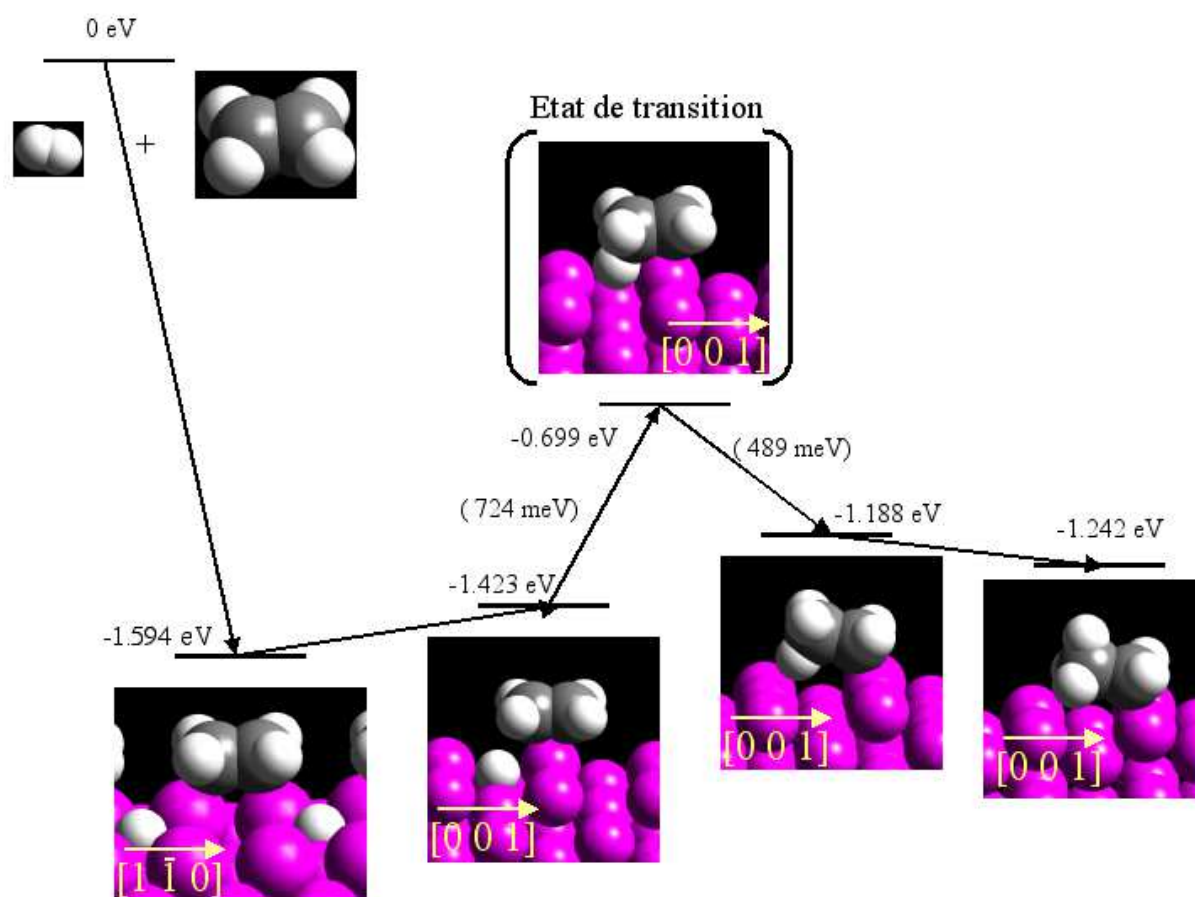


FIG. 7.4 – Chemin réactionnel 2 pour la première hydrogénation de l'éthylène sur Pd(110). Les références énergétiques sont C_2H_4 ($_{gaz}$), H_2 ($_{gaz}$) et Pd(110) nue.

Cette réaction commence par la diffusion du système du site le plus stable (Bridge,T(1,0)) vers le site de co-adsorption Top90 (orienté dans la direction [0 0 1]) avec le H en site Q(0,0). Le coût énergétique est alors de 171 meV. Le site d'adsorption grand ponté où l'hydrogène ponté deux rangées adjacentes de Pd n'est pas un site stable; il converge vers le site Q(0,0) et n'est donc pas un site précurseur de l'ET. Il y a ensuite passage du système par l'état de transition qui permet la formation de la liaison C-H. La barrière à franchir est de 699 meV, plus de 100 meV plus élevée que la barrière du chemin précédent.

La liaison C-H étant formée, la conformation de l'éthyle est une conformation encore une fois éclipsée, stabilisée par l'interaction Pd-H (ces atomes sont distants de simplement 2.12 Å). Le système finalement évolue vers la conformation décalée, ce qui permet un gain de 54 meV. Ce gain d'énergie est moindre que dans le cas précédent car les distances Pd-H dans ce cas sont plus longues et ne permettent pas une interaction secondaire favorable (2.79 Å) contrairement au chemin précédent où la conformation décalée permet de conserver des distances Pd-H de 2.35 Å.

Entre le site le plus stable et l'éthyle final la réaction est endothermique de 352 meV et exothermique de 1.242 eV par rapport aux réactifs initiaux.

État de Transition

L'état de transition associé à ce chemin est présenté dans la figure 7.5.

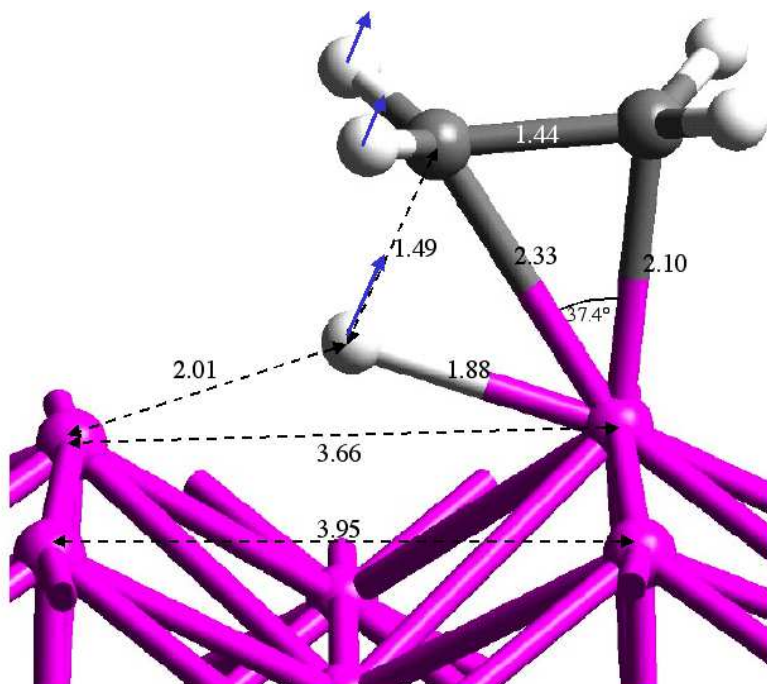


FIG. 7.5 – Géométrie de l'état de transition du chemin 2 d'hydrogénation de l'éthylène. Les distances sont données en Å. Les flèches indiquent le mode propre associé à la fréquence négative de l'état de transition.

La géométrie de cet état de transition est relativement particulière déjà par rapport aux surfaces (111) où de tels sites réactifs ne sont pas présents et d'autre part par rapport à l'état de transition précédent.

Les géométries des éthylènes sont relativement proches : la liaison Pd-C la plus courte est de 2.10 Å et la plus longue est de 2.33 Å contre 2.16 et 2.35 Å dans l'ET précédent. Par contre l'hydrogène adsorbé présente des liaisons assez différentes avec les Pd. La liaison avec le Pd portant l'éthylène est de 1.88 Å proche de la distance dans l'ET₁ (1.78 Å), par contre la liaison avec le Pd de l'autre rangée (2.01 Å) est bien plus longue que celle dans l'ET₁ (1.68 Å). Il faut noter que le substrat Pd se déforme énormément pour diminuer la distance entre les deux Pd portant le H : la distance entre eux est de 3.66 Å ce qui représente une contraction de 8 % par rapport à la distance sur la surface Pd(110) nue (3.97 Å). Cet effet peut être vu comme un effet d'accompagnement de l'hydrogène par la surface qui permet ainsi de minimiser l'énergie de l'état de transition. Ce fait sous-entend que la liaison du H avec le Pd ne portant pas l'éthylène permet de stabiliser l'état de transition.

Le mode de vibration associé avec la création de la liaison C-H reste très proche de celui observé dans le chemin précédent. Par contre la vibration associée à l'ET (voir la table 7.1) est beaucoup plus élevée (874 cm⁻¹) que dans le cas de l'ET₁. La zone de transition est donc plus restreinte que dans le cas précédent. La fréquence de la vibration C-C est de 1454 cm⁻¹ dans cette état de transition contre 1509 cm⁻¹ pour le site Top90 : ceci est cohérent avec la diminution de la liaison C-C qui perd son caractère double au cours du chemin réactionnel.

Structures électroniques

Les courbes d'isodensité électronique pour une adsorption d'une molécule d'éthylène sur une surface Pd(110) avec un hydrogène par cellule élémentaire, tous les atomes étant dans la géométrie de l'état de transition sont présentées dans la figure 7.6.

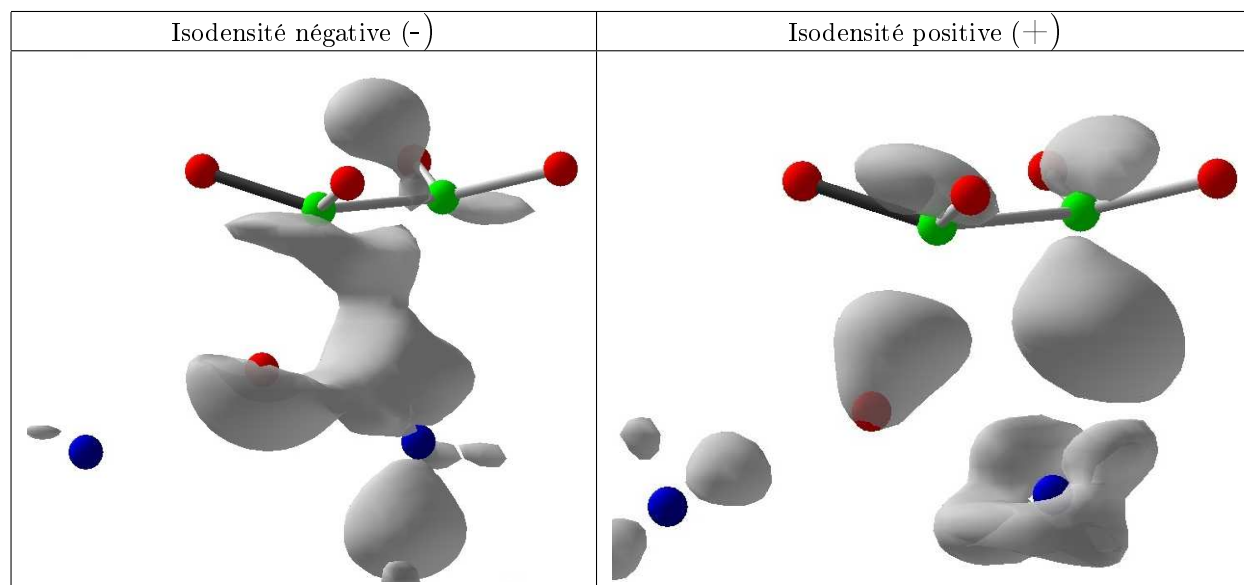


FIG. 7.6 – Courbes d'isodensité négatives (à gauche) et positives (à droite) pour l'adsorption de l'éthylène sur la surface hydrogénée, tous les atomes ayant la géométrie de l'état de transition.

Ces courbes d'isodensité sont extrêmement proches de celles observées dans le cas du chemin réactionnel 1. La principale différence est le moindre gain de charge de l'orbitale combinaison d_{z^2} , $d_{x^2+y^2}$ du Pd ne portant pas l'éthylène. Cet effet peut être mis en parallèle avec la distance plus importante à l'hydrogène : la liaison Pd-H est alors moins forte, ce qui induit une réorganisation électronique plus faible lors de l'adsorption de l'éthylène. La liaison Pd-H étant déjà faible, l'adsorption de l'éthylène l'affaiblit mais moins que dans le cas où la liaison est forte.

7.1.4 Chemin réactionnel d'état précurseur le site Bridge

Le dernier chemin réactionnel étudié est celui qui commence à partir du site Bridge pour l'éthylène.

Description du chemin réactionnel

Le chemin réactionnel est représenté sur la figure 7.7.

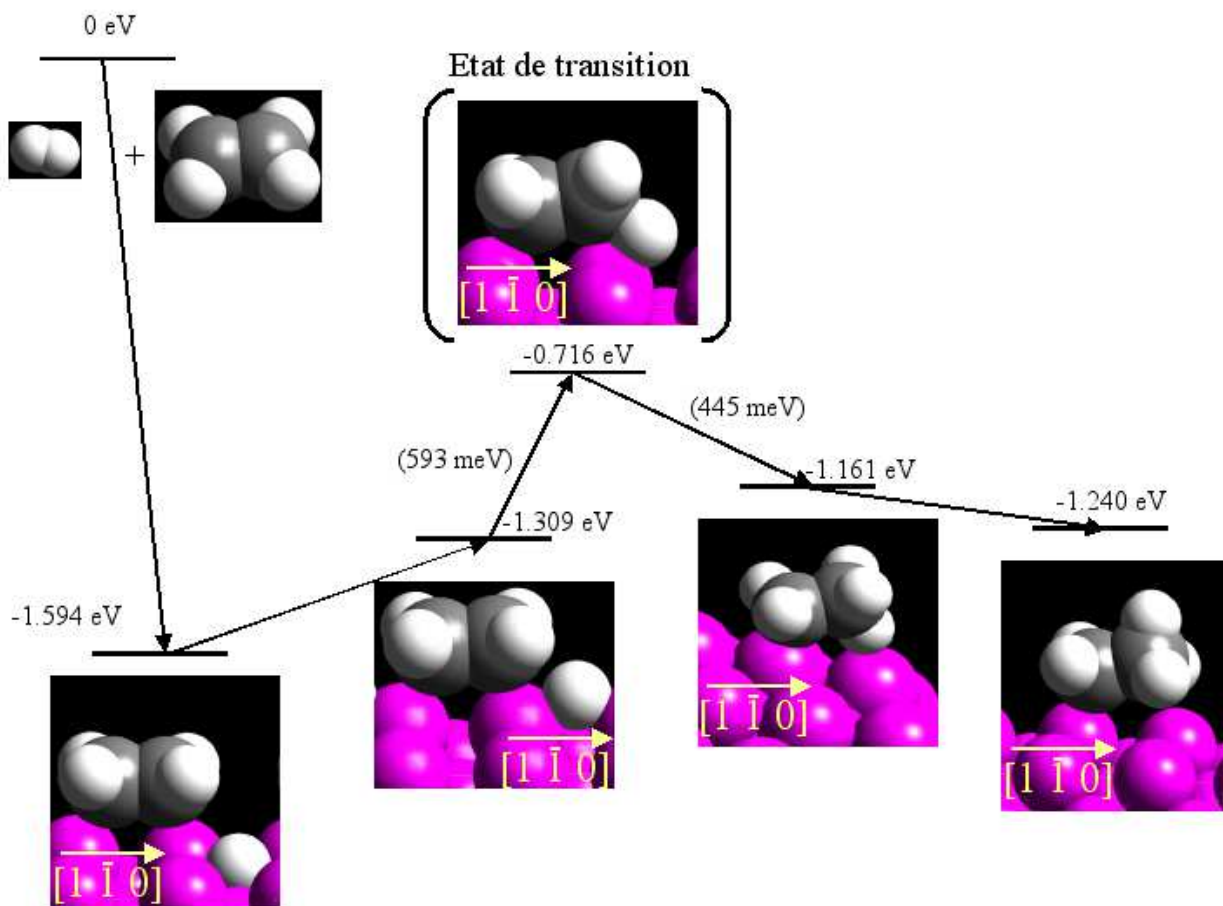


FIG. 7.7 – Chemin réactionnel 3 pour la première hydrogénation de l'éthylène sur Pd(110). Les références énergétiques sont C_2H_4 (*gaz*), H_2 (*gaz*) et Pd(110) nue.

Ce chemin commence par la diffusion de l'hydrogène de son site T(1,0) le plus stable vers un site pontant deux Pd de rangée ce qui nécessite une énergie de 285 meV. Ce site de co-adsorption hydrogène(ponté)-éthylène(Bridge) est relativement particulier car le site équivalent hydrogène(ponté)-éthylène(Top) avait été trouvé instable, l'hydrogène relaxant en site T(0,0). Cette structure est un des sites de co-adsorption les moins stables : il est de 34 meV moins stable que le site Top, T(0,0). Cette faible stabilité peut être attribuée d'une part au site de l'hydrogène qui est intrinsèquement moins stable que les sites T ou Q du fait la faible coordinence de l'hydrogène et d'autre part à la faible distance éthylène-H qui induit une forte répulsion. Dans cette structure le carbone de l'éthylène et l'hydrogène co-adsorbé se trouvent proches à une distance de 2.28 Å. La structure est dissymétrique avec une liaison C(éthylène)-H(adsorbé) plus courte : cette structure apparaît comme le précurseur de l'état de transition qui suit. Ensuite, la barrière de l'état de transition de 593 meV doit être franchie pour passer à l'éthyle adsorbé sur la surface Pd(110).

La fin du chemin réactionnel est identique à celle du chemin 1 et conduit à un éthyle de conformation décalée adsorbé dans la direction $[1 \bar{1} 0]$.

La réaction par rapport au site le plus stable est alors endothermique de 354 meV et exothermique de 1.240 eV par rapport aux réactifs indépendant.

État de Transition

La structure de l'état de transition du chemin 3 est présentée dans la figure 7.8.

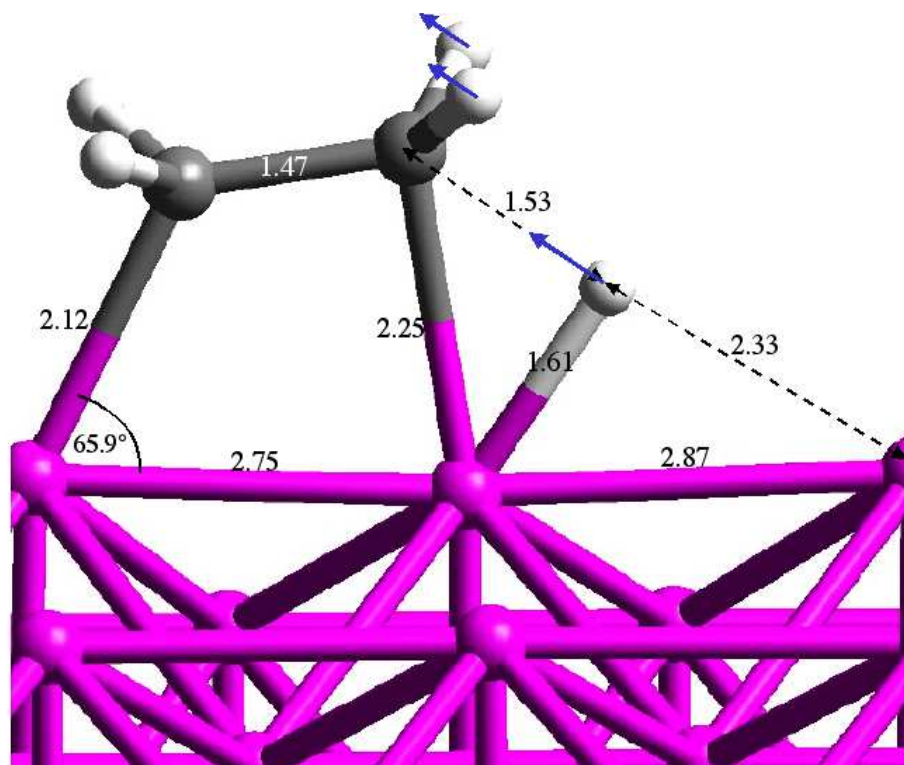


FIG. 7.8 – Géométrie de l'état de transition du chemin 1 d'hydrogénation de l'éthylène. Les distances sont données en Å. Les flèches indiquent le mode propre associé à la fréquence négative de l'état de transition.

Cet état de transition est différent des deux précédents : d'une part l'éthylène possède une géométrie proche de son site d'adsorption Bridge initial, d'autre part l'hydrogène est en liaison seulement avec le Pd portant le C réactif, la distance à l'autre Pd étant de 2.33 Å. La liaison restante est alors renforcée ce qui explique la très courte distance (1.61 Å) observée par rapport aux deux premiers E.T. (1.8 Å).

La distance de la liaison C-C est fortement augmentée par rapport au site bridge (1.47 Å contre 1.43 Å) : ceci trahit une forte augmentation du caractère sp^3 du carbone. La liaison C-H en formation est de longueur comparable à celle rencontrée dans les deux autres états de transition avec 1.53 Å. La liaison C-Pd en train de se rompre (2.25 Å) est plus courte que celles rencontrées précédemment (2.35 Å). L'autre liaison C-Pd a une distance identique à celle des E.T. dans les autres chemins.

Le mode de vibration lié à la création de la liaison C-H est proche de celui rencontré dans les deux autres chemins. Ce mode est associé à un nombre d'onde (imaginaire pur) de $921i \text{ cm}^{-1}$. Dans le spectre de vibration de cet état de transition, la valeur 1883 cm^{-1} apparaît bien particulière par rapport aux valeurs rencontrées car elle ne correspond pas à une fréquence proche d'une de celle de l'éthylène. Cette vibration est associée à la vibration Pd-H (majoritairement dans la direction Pd-H) qui en raison de la situation quasi mono-liée du H à un atome de Pd a une fréquence de vibration importante. Cette fréquence élevée de vibration rend compte d'une forte interaction avec le Pd. Cette vibration est le précurseur de la nouvelle vibration C-H dans l'éthyle vers 2900 cm^{-1} : on observe une composante (faible) de cette vibration sur la molécule d'éthylène indiquant le début de création de la liaison C-H.

La vibration C-C est à 1418 cm^{-1} et ce qui est bien plus bas que pour la vibration correspondante dans le site Bridge (1476 cm^{-1}) : ceci confirme la perte importante du caractère de double liaison de la liaison C-C au cours de la réaction avec le H.

Structures électroniques

La figure 7.9 présente les courbes d'isodensité de la variation de densité électronique au cours de l'adsorption d'éthylène sur une surface hydrogénée, tous les atomes ayant la géométrie de l'état de transition 3.

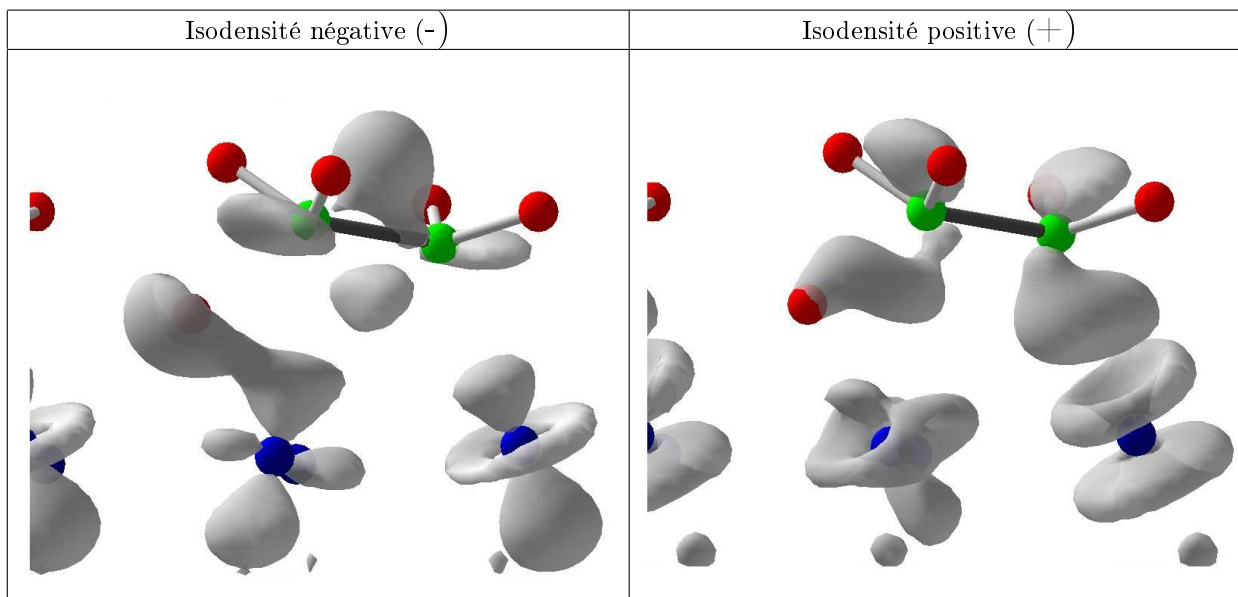


FIG. 7.9 – Courbes d'isodensité négatives (à gauche) et positives (à droite) pour l'adsorption de l'éthylène sur la surface hydrogénée, tous les atomes ayant la géométrie de l'état de transition 3.

On observe que les systèmes d'orbitales mis en jeu au cours de cette adsorption sont proches de celles obtenues pour le site Bridge : il y a diminution de la charge des orbitales d_{z^2} et charge des orbitales d_{xz} et d_{yz} pour les Pd, et diminution du système π et augmentation du π^* de l'éthylène.

Cependant quelques différences existent. D'une part, on observe une augmentation de densité électronique dans la direction Pd-H, sur le Pd dans une orbitale combinaison de d_{z^2} et de d_{xz} et d'autre part, il y a perte de charge sur le H du côté du Pd. Ceci est le signe de l'amoindrissement de la liaison Pd-H.

Du côté Carbone, on observe au contraire un gain de charge entre C et H, signe du début de création de la liaison C-H.

7.2 Comparaison des chemins

Géométrie de l'état de transition

Ces chemins réactionnels possèdent tous un certain nombre de caractéristiques communes. Pour tous ces chemins les éthylènes gardent des géométries proches de celles de leur site de co-adsorption avec pour changements principaux une rotation légère et l'allongement d'une distance C-Pd. Pour tous, l'hydrogène subit la plus forte déformation par rapport à son site de co-adsorption et s'approche à une distance de 1.5-1.6 Å du carbone avec lequel il va réagir dans l'état de transition. Cette distance est 46 % plus longue qu'une liaison classique dans un alcane et correspond aux distances observées pour d'autres états de transition d'hydrogénation [85, 94].

Variation de l'énergie sur les chemins réactionnels

L'approche du H du site réactif produit l'augmentation de l'énergie pour deux raisons principales. D'une part, du fait de la forte déformation qu'il subit l'hydrogène se trouve en site Ponté (chemin 1 et 2) ou quasi Top. Or ces sites sont beaucoup moins stables que les sites initiaux, car simplement la coordination de l'hydrogène diminue fortement et toute l'interaction et le transfert de charge est subie par moins de Pd, donc l'énergie du système augmente. D'autre part, dans un premier temps les

interactions éthylène-hydrogène sont du type π -1s qui sont toutes les deux des orbitales pleines : donc globalement ces interactions sont répulsives et l'énergie augmente.

Au niveau de l'état de transition, l'interaction π -1s (mélangée avec des orbitales d (d_{z^2})) du métal est suffisamment forte pour qu'une partie des contributions anti-liantes passent au dessus du niveau de Fermi et globalement l'interaction éthylène-H devient liante. Le système converge alors vers la molécule d'éthyle.

Comparaison des chemins

Tous les états de transitions de nos chemins réactionnels sont à des énergies relativement proches (-0.760, -0.699 et -0.716 eV). Le plus bas en énergie est celui du chemin 1 qui reste 45 meV plus stable que les autres chemins. Les énergies d'activation associées à l'étape activée calculée de ces chemins sont respectivement 583, 724 et 593 meV. Les écarts entre les chemins 1 et 3 sont très faibles (10 meV) indiquant que les cinétiques des étapes associées doivent être du même ordre de grandeur. L'énergie d'activation du chemin 2 est plus importante en raison de la grande stabilité du site de départ Top90,Q(0,0).

Cependant, dans tous les cas l'étape de diffusion des espèces du site le plus stable Bridge, T(0,0) vers les sites réactifs est une étape qui nécessite une fort apport d'énergie : la différence d'énergie entre le site le plus stable et les sites réactifs est de l'ordre de 250 meV selon les chemins 1 et 3 et 170 meV pour le chemin 2. Donc, les chemins 1 et 3 auront des vitesses de réaction plus importantes que les chemins 2, mais le chemin 2 aura plus d'espèces en site réactif du fait de la différence d'énergie plus faible par rapport au site le plus stable.

Ainsi, dans le cas des grandes dilutions la position des états de transition par rapport au site de co-adsorption le plus stable est sans doute un meilleur descripteur de la vitesse que les énergies d'activations. Pour les plus hauts taux de couverture en hydrogène, les sites stables deviennent très proches ou confondus avec les sites réactifs. Alors, l'étape de diffusion des espèces n'est soit plus nécessaire, soit d'un coût énergétique négligeable devant les barrières de réaction : cela doit donc augmenter les vitesses de réaction.

De plus les hauts taux de couverture en hydrogène déstabilisent l'adsorption de l'éthylène. Si l'énergie de l'état de transition est moins modifiée (car même à faible taux de couverture il est forcément au contact avec le H réactif) alors globalement l'énergie d'activation diminue et la vitesse de réaction augmente.

L'hydrogénation de l'éthylène comporte deux étapes et on ne peut pas se limiter à l'étude de la première étape si l'on n'est pas certain qu'elle constitue l'étape limitante du mécanisme. Pour cela, dans la suite de ce chapitre nous nous concentrons sur l'hydrogénation de l'éthyle formé au cours de ces premiers chemins réactionnels.

7.3 Deuxième hydrogénation

La deuxième étape d'hydrogénation de l'éthylène est simplement l'hydrogénation du groupe éthyle. Cette réaction a été étudiée sur les surfaces Pd(110) pour le cas très proche du méthyle pour divers chemins réactionnels [94] et dans le cas de l'éthyle sur Pd(111) [85].

7.3.1 Chemin réactionnel

Le chemin réactionnel est représenté sur la figure 7.10.

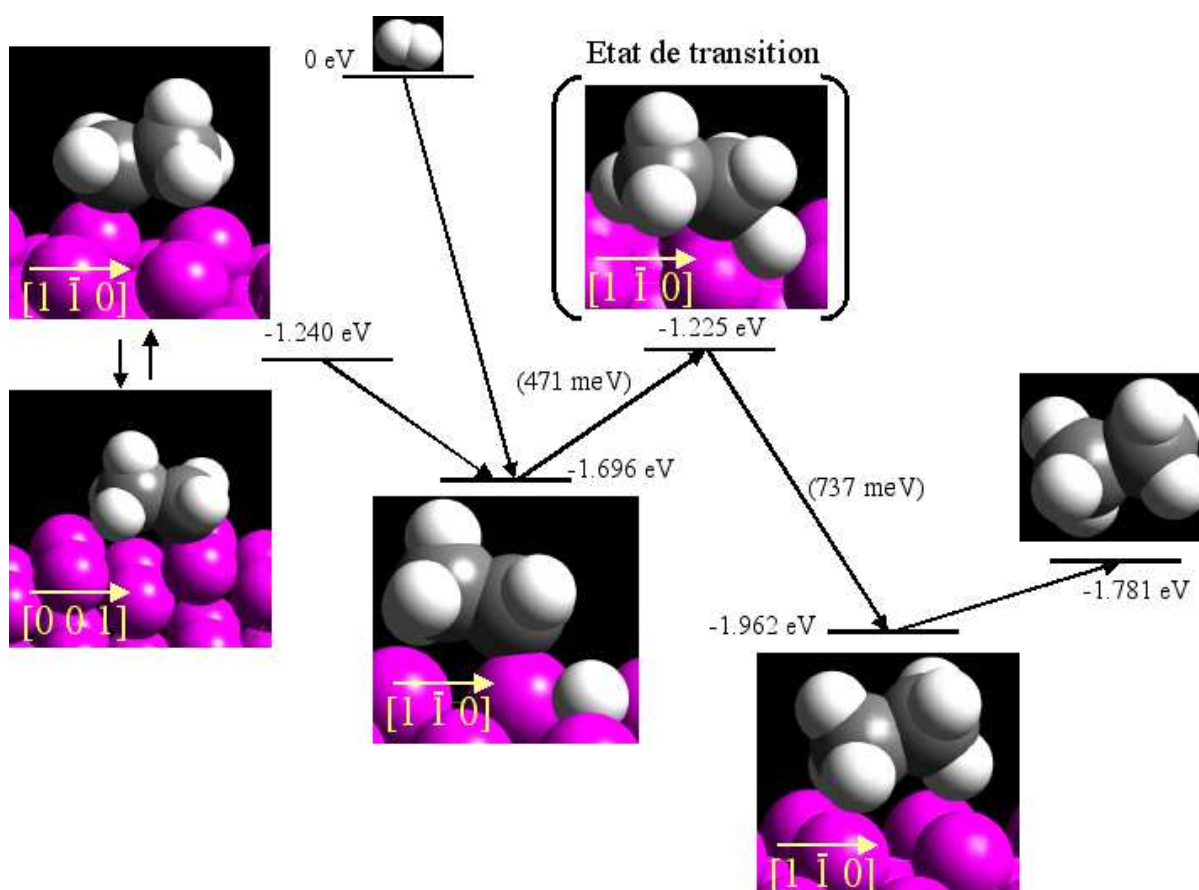


FIG. 7.10 – Chemin réactionnel pour la deuxième hydrogénation de l'éthylène sur Pd(110). Les références énergétiques sont C_2H_4 (*gaz*), H_2 (*gaz*) et Pd(110) nue.

La molécule d'éthyle présente deux sites d'adsorption Top et Top90 correspondant aux états finaux des chemins 1 et 2 étudiés précédemment. Les sites Top dans le cas des alkyles adsorbés sur le Pd(111) sont les sites les plus stables [85]. Ces deux sites ont des énergies dégénérées (1.240 et 1.242 eV) à notre incertitude de calcul près. Cette faible différence d'énergie laisse supposer que la barrière de rotation qui permet le passage d'un site vers l'autre est relativement faible : le passage d'un site vers l'autre est donc un phénomène rapide par rapport aux autres mouvements moléculaires.

Le site de co-adsorption de départ de réaction est le site T(0,0), avec un éthyle en site Top. Cette configuration ressemble à la configuration de départ du chemin1. L'énergie de ce site de co-adsorption des réactifs est simplement 55 meV moins stable que celui de l'éthyle et l'hydrogène séparés à l'infini : on n'observe donc pas la forte déstabilisation que l'on avait pour les interactions éthylène-hydrogène à courte distance. En effet dans le cas de l'éthylène Top la forte répulsion était due d'une part à l'interaction hydrogène d_{xz} qui est l'orbitale interagissant avec le système π^* de l'éthylène (interaction liante). Or dans le cas de l'éthyle, par symétrie, il n'y a pas d'interaction avec la d_{xz} . L'interaction majoritaire est p_z - d_{z^2} . Or l'orbitale d_{z^2} du fait de sa symétrie interagit peu avec l'hydrogène en site T(0,0). La déstabilisation est donc bien moins grande. La répulsion H-éthyle étant faible, même à

basse température et à de faibles taux de couverture le peuplement de ce site de co-adsorption réactifs sera important.

La ressemblance avec le chemin 1 se poursuit dans la forme de l'état de transition où l'hydrogène pontait deux Pd de rangée. Cependant la ressemblance s'arrête là, car l'état de transition est relativement différent de celui observé dans le chemin 1. D'une part sa géométrie est très particulière (voir géométrie de l'état de transition plus loin) et d'autre part son énergie est relativement basse. L'énergie d'activation associée est simplement de 471 meV ce qui est de plus de 100 meV plus faible que celles des chemins précédents.

Après passage par l'état de transition et l'insertion formelle de l'hydrogène dans la liaison Pd-C, l'état stable correspondant est une molécule d'éthane de conformation décalée adsorbée sur la surface. Cette dernière étape est fortement exothermique avec un gain d'énergie de 737 meV par rapport à l'état de transition et de 266 meV par rapport à l'état de co-adsorption.

Enfin, la dernière étape est la désorption de l'éthylène de la surface qui est faiblement endothermique de 181 meV : on retrouve la faible interaction des alcanes avec les surfaces de Pd.

Cette deuxième hydrogénation de l'éthylène possède une barrière d'activation moins importante de plus de 100 meV par rapport à la première hydrogénation. De plus contrairement à la première, la seconde étape est exothermique et est suivie d'une désorption d'éthane faiblement endothermique. On s'attend donc, une désorption quasi -instantanée de l'éthane formé. Nous allons maintenant voir que l'état de transition de ce chemin est relativement particulier.

7.3.2 États de transitions

L'état de transition du chemin de deuxième hydrogénation de l'éthylène est présenté dans la figure 7.11

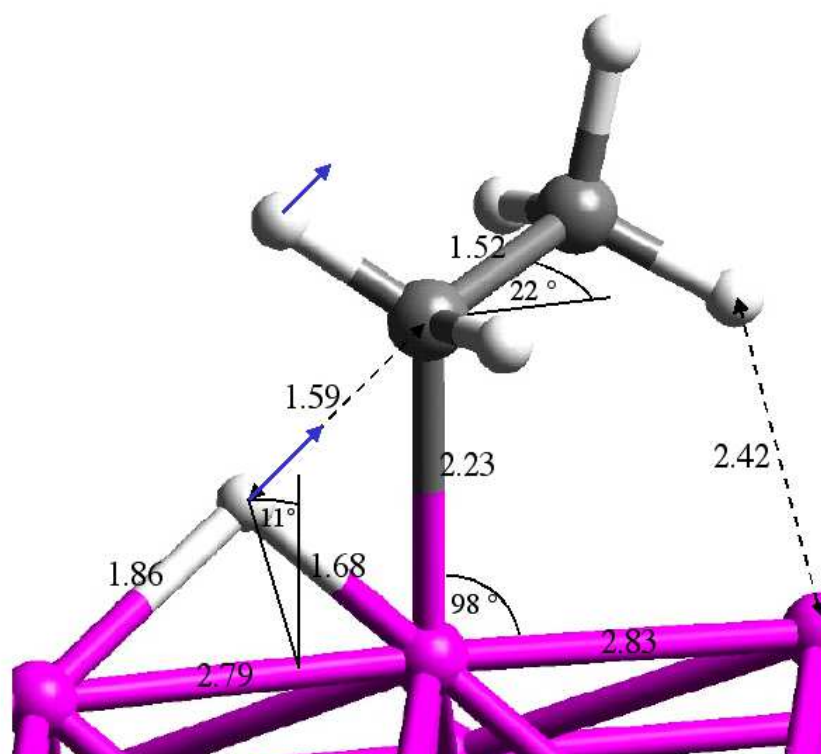


FIG. 7.11 – Géométrie de l'état de transition du chemin de deuxième hydrogénation de l'éthylène. Les distances sont données en Å. Les flèches indiquent le mode propre associé à la fréquence négative de l'état de transition.

Cet état de transition est assez particulier sa symétrie est C_1 et il ne possède donc aucun élément de symétrie. Contrairement au chemin 1 d'hydrogénation, l'hydrogène pontant les deux Pd de rangée n'est pas dans le plan (xz), mais fait un angle de 11° par rapport à ce plan : cette distorsion permet au système un gain de 35 meV. De même, la molécule d'éthyle n'est pas dans la rangée, mais fait un angle de 22° par rapport à cette direction permettant un gain de 35 meV au système.

La distance C-C est de 1.52 Å très proche de celle de l'éthane (1.56 Å) et indique la perte du caractère sp^2 du carbone qui conduit à la formation de l'éthane. La liaison C-H en formation (1.59 Å) est dans la gamme de celles rencontrées pour les chemins 1-3. La liaison Pd-C (2.23 Å) est la plus courte de celles rencontrées et se rapproche de celle du chemin 2 avec l'intermédiaire Bridge. La géométrie de la surface de Pd est relativement peu changée.

Le mode propre associé à l'état de transition est différent de ceux observés dans les autres chemins avec la remontée d'un seul des deux H de l'éthylène, indiquant un mécanisme électronique différent de ceux des chemins précédents. Le nombre d'onde associé est de $684i\text{ cm}^{-1}$ intermédiaire des nombre d'ondes rencontrés pour les vibrations réactives précédentes.

La forte déformation de la géométrie de cet état de transition laisse supposer qu'il existe une répulsion éthyle-H dans la direction de la liaison C-C qui induit la distorsion des réactifs pour éviter cette approche frontale.

7.3.3 Structures électroniques

De manière à isoler l'interaction éthyle-H, nous avons étudié la variation de densité électronique entre l'état de transition et celui où le H et l'éthyle sont séparés, mais chacun étant dans la même géométrie sur la surface de Pd que dans l'état de transition. On a calculé la variation de densité électronique $\Delta\mathcal{D}$:

$$\mathcal{D}_{ethyl+Pd} + \mathcal{D}_{H+Pd} \rightarrow \mathcal{D}_{ethyl+H+Pd} + \mathcal{D}_{Pd} \quad \Delta\mathcal{D} \quad (7.1)$$

où $\mathcal{D}_{ethyl+H+Pd}$ est la densité électronique de l'état de transition, \mathcal{D}_{Pd} , $\mathcal{D}_{ethyl+Pd}$ et \mathcal{D}_{H+Pd} respectivement les densités électroniques de la surface de Pd, d'un hydrogène adsorbé, d'un éthyle adsorbé, tous les atomes les constituant étant dans la géométrie de l'état de transition.

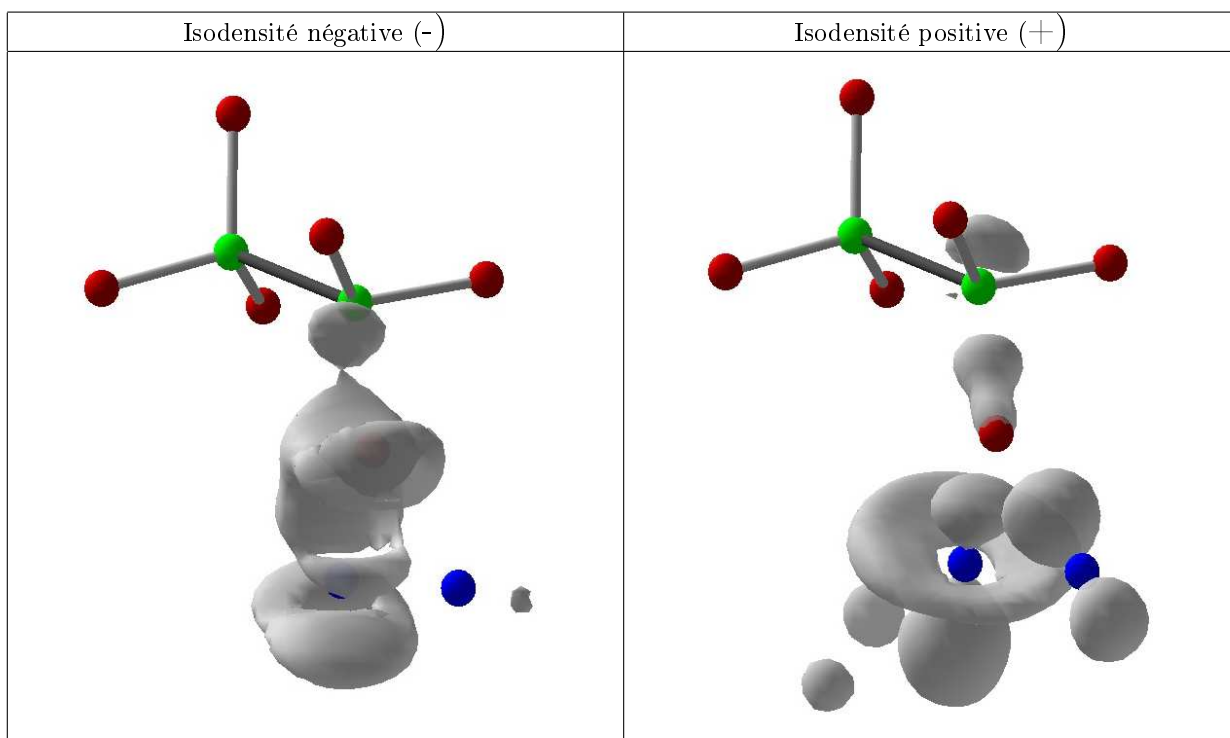


FIG. 7.12 – Courbes d'isodensité négatives (à gauche) et positives (à droite) de la variation de densité électronique $\Delta\mathcal{D}$ liée à l'interaction de l'éthyle avec un H sur la surface Pd(110), tous les atomes ayant la géométrie de l'état de transition 2.

Cette variation de densité électronique renseigne sur la variation des interactions entre atomes lorsque l'on rapproche l'éthyle et l'hydrogène dans la configuration de l'état de transition.

On observe que pour la molécule d'éthyle, les variations dans la densité électronique sont localisées au niveau du carbone lié au Pd. On n'observe pas de variation importante de densité ni dans le

système π , ni dans le système π^* qui ne sont plus des états propres de l'éthyle. Principalement, il y a une diminution de densité électronique dans une orbitale de type σ^* qui rappelle l'orbitale à -0.662 mélangée à celle à 0.415 de l'éthylène (voir figure 6.2). La perte de densité est alors non symétrique et plutôt du côté de la liaison C-H existante. L'augmentation de densité électronique est entre le C et le H signe du début de la formation de la liaison C-H.

L'hydrogène perd de la densité électronique du côté des Pd signe d'une diminution de la liaison Pd-H.

Les Pd subissent une variation de densité électronique inverse de celle observée précédemment pour l'adsorption de l'éthylène (Bridge), signe de la diminution d'interaction forte avec l'éthyle et le début de rupture de la liaison Pd-C. Les interactions entre Pd de surface sont des interactions plutôt liantes par interaction de leur d_{z^2} mélangées avec des d_{xz} : la surface est en train de retrouver sa structure électronique de surface nue.

Cette réaction d'insertion met en jeu des orbitales qui sont différentes du cas de l'éthylène, du fait même de la disparition du système π^* qui a été rempli par la réaction de l'hydrogène au cours de la première hydrogénation.

7.4 Effet des corrections d'énergie de point 0

Les calculs précédents ont été réalisés sans tenir compte de l'énergie de point 0. Aussi, il est important d'étudier l'effet qu'elle peut avoir.

Si l'on étudie simplement la réaction $H_2 + C_2H_4 \rightarrow C_2H_6$, qui est ce que l'on peut faire de plus simple, on trouve une enthalpie de réaction $\Delta H = -173 \text{ kJ.mol}^{-1}$. Or cette énergie est très différente de l'enthalpie des tables thermodynamiques [51] qui indiquent $\Delta H = -138 \text{ kJ.mol}^{-1}$. Soit un écart de 35 kJ.mol^{-1} très grand, bien supérieur à l'erreur habituelle de la méthode de calcul.

Cette erreur importante nous a amené à estimer la correction de point 0 qui nécessite le calcul des modes de vibrations du système considéré. Ainsi, si l'on calcule l'énergie de point 0 associée à chacun des réactifs et au produit on trouve : $E_{C_2H_4}^0 = 130.43 \text{ kJ.mol}^{-1}$, $E_{H_2}^0 = 26.23 \text{ kJ.mol}^{-1}$ et $E_{C_2H_6}^0 = 190.78 \text{ kJ.mol}^{-1}$. Les énergies de point 0 pour ces systèmes moléculaires sont donc très importantes, du même ordre de grandeur que les énergies d'adsorption et correspondent à environ 5 % de l'énergie de formation des molécule à partir des atomes libres. Si on calcule la variation ΔE^0 de cette énergie de point 0 au cours de cette réaction $\Delta E^0 = + 34.12 \text{ kJ.mol}^{-1}$. Cette variation correspond exactement à l'écart d'énergie observé entre les calculs et les données thermodynamiques. Notre calcul est donc exact et précis (à 0.88 kJ.mol^{-1} près), mais il faut prendre en compte l'énergie de point 0 pour ce type de réaction d'addition d'hydrogène sur l'éthylène.

L'explication de cette forte variation d'énergie de point 0 qui nécessite sa prise en compte est liée directement à la condensation de nos deux molécules de réactifs en une molécule produit. En effet les réactifs ne possèdent qu'un total de 13 vibrations (en raison des 6 modes de translation et des 5 modes de rotations), par contre la molécule d'éthane possède 18 modes de vibrations. En effet formellement les modes de vibration et de rotations de H_2 ont été convertis en modes de vibrations : la molécule de H_2 initialement libre se retrouve "confinée" dans la molécule d'éthane. Or, toute particule confinée dans l'espace voit son énergie augmenter : dans ce cas cette déstabilisation apparaît (dans la limite de l'approximation harmonique) par l'apparition de nouveaux modes de vibrations associés à une énergie de point 0. Donc l'éthane se retrouve déstabilisé par ce confinement par rapport aux molécules d'éthylène et de dihydrogène séparés en phase gaz.

L'effet de cette correction de point 0 va être d'une part de diminuer les énergies d'adsorption effectives des molécules sur nos surfaces : en effets les modes de translations rotations libres dans le gaz sont convertis lors de l'adsorption en modes de vibrations associées à une énergie de point 0. Le bilan est donc une augmentation de cette énergie de point 0 pour la molécule adsorbée (si la structure de la molécule n'est pas trop fortement modifiée par l'adsorption). D'autre part, il y a déstabilisation les molécules sur nos chemins réactionnels, à mesure que l'ont se rapproche de l'éthane du fait de la condensation des atomes. Cependant pour les états de transition, la fréquence imaginaire ne doit pas être considérée comme un degré de confinement des atomes : la taille du puits de confinement associé à ce mode propre est très grand devant les autres puits, donc l'énergie de point 0 associée est négligée. La conséquence est que les états de transition vont être légèrement plus stabilisés que les états initiaux à cause de cette vibration imaginaire et donc les énergies d'activation tendent à légèrement diminuer (de quelques dizaines de meV qui peuvent induire une forte variation de la cinétique associée). Ce fait est d'autant plus important que la fréquence imaginaire est élevée comme dans les chemins 2 et 3.

Un autre effet, de cette correction de point 0 est l'ordre de stabilité de nos états de transitions associée au chemin d'hydrogénation. Dans le tableau 7.2 nous avons indiqué cette correction obtenues à partir des fréquences de vibration relative aux réactifs de départ.

espèce	C ₂ H ₄ (bridge)	H _{ads} ,T	ET ₁	ET ₂	ET ₃	ET ₄	C ₂ H ₆ <i>gaz</i>
ΔE^0 (meV)	72	21	74	37	78	221	354
ΔE_t (meV)	1131	532	686	662	637	1004	1427

TAB. 7.2 – Évolution de la variation d'énergie de point 0 ΔE^0 et de l'énergie totale ΔE_t pour différentes espèces sur les chemins réactionnels. Les références pour ces énergies sont celles de C₂H₄ *gaz* et H₂ *gaz*.

On constate alors que l'énergie de point 0 de l'ET₂ est beaucoup plus faible que celle de l'ET₁ et de l'ET₃. Ce fait provient, d'une part la vibrations Pd-H plus importantes dans l'ET₃ (à 1883 cm⁻¹) et d'autre part de la faiblesse de la vibration associée à la formation de la liaison dans l'ET₁ qui laisse une vibration Pd-H réelle vers 900 cm⁻¹ là où dans l'ET₃ et l'ET₂, la fréquence est imaginaire.

La conséquence de la prise en compte de l'énergie de point 0 est l'inversion de la stabilité des chemins 2 et 3. Les chemins 1 et 3 sont plus déstabilisés par le plus grand confinement des atomes au niveau de leur état de transition. L'ET₂ n'est que 24 meV moins stable que l'ET₁, ce qui a divisé par deux leur différence d'énergie initiale.

L'énergie de point 0 est donc une partie de l'énergie qui n'est pas négligeable pour la réaction d'addition de l'hydrogène, principalement à cause de la diminution des degrés liberté libres (rotation translation qui ne sont pas associés à une énergie quantique de confinement) et l'augmentation des degrés de libertés confinés (i.e. associés à un mode propre de vibration donc à une énergie de point 0).

7.5 Conclusion

Nous avons vu trois chemins possibles de première hydrogénation de l'éthylène. Les positions des maxima (correspondants aux états de transition décrits) sont tous relativement proches malgré l'importante différence de nature qui existe entre ces chemins. De plus, les énergies d'activations des chemins 1 et 3 sont peu différentes, l'état de transition du chemin 3 étant même très légèrement plus stable que celui du chemin 1 si l'on prend en compte l'énergie de point 0. Il est donc probable que ces trois chemins doivent être pris en compte pour décrire la cinétique associée à la première étape de cette hydrogénation sur Pd(110).

Les valeurs importantes des barrières d'activation pour cette première étape sont environ 75 meV plus basses que celles obtenues pour la surface Pd(111) confirmant la plus grande activité catalytique de la surface Pd(110). Mais elle restent de 100 meV plus importantes que celle obtenue pour l'hydrogénation de l'éthyle. L'étape limitante dans ce mécanisme d'hydrogénation semble donc être la première étape endothermique, où l'on rompt la double liaison pour l'addition d'un hydrogène. La deuxième étape d'insertion de l'hydrogène dans la liaison métal carbone est plus facile et fortement exothermique.

Nous avons vu que pour avoir accès aux barrières d'activation et donc à la cinétique de cette réaction il est nécessaire d'utiliser les corrections de point 0, qui par exemple, amènent une correction de 25 % sur l'enthalpie d'hydrogénation de l'éthylène en éthane. Cependant, la correction d'énergie de point 0 est beaucoup moins importante pour une comparaison entre différents chemins (quelques dizaines de meV) que pour la réaction totale (quelques centaines de meV), mais peuvent changer les stabilités relatives des états de transition et modifier énormément les constantes de vitesse associées. Ces mécanismes d'hydrogénation étant maintenant définis, il reste à comprendre la réactivité des surfaces Pd/Ni(110). L'étape limitante de la réaction sur Pd(110) étant la première hydrogénation, c'est elle qui nous intéressera particulièrement.

Chapitre 8

Hydrogénation sur dépôts épais de Pd sur Ni(110)

Nous avons vu dès l'introduction de cette thèse que les dépôts Pd/Ni présentaient une activité catalytique accrue pour l'hydrogénation des alcènes particulièrement pour les dépôts épais (4 M.C.). L'intérêt pour ces dépôts épais est donc très grand. Mais, en plus de leur propriétés, les dépôts épais présentent des surfaces beaucoup plus homogènes que les autres dépôts à plus faible taux de couverture. La complexité de ces dépôts est présente principalement au niveau de l'interface et non en surface. La réactivité des dépôts important n'est donc pas liée a priori à la multiplication des sites différents comme cela pourrait être le cas pour les autres dépôts et qui nécessiterait une étude propre pour chaque type de site. Nous avons de plus vu au chapitre 5, que l'on pouvait modéliser la surface des dépôts épais de manière simple à l'aide d'un feuillet d'atomes Pd déformé de manière à obtenir une distance Pd-Pd de 2.74 Å dans la direction $[1 \bar{1} 0]$ et 3.53 Å dans la direction $[0 0 1]$

Nous allons donc dans un premier temps déterminer les sites d'adsorption et de co-adsorption de l'éthylène et de l'éthylène-H. Puis, nous allons déterminer les chemins réactionnels d'abord de première puis de seconde hydrogénation de l'éthylène sur ces surfaces

8.1 Adsorption sur les dépôts épais Pd/Ni(110)

Pour toutes nos études nous allons utiliser une cellule 2x2, dimérisée modèle. Les taux de couverture de toutes les espèces est de 0.25 M.C..

Avant d'étudier les mécanismes réactionnels associés à cette surface, nous allons dans un premier temps étudier l'adsorption de l'éthylène et de l'hydrogène sur ces surfaces.

8.1.1 Adsorption de C₂H₄

La figure 8.1, représente les différents sites d'adsorption que nous avons étudiés pour les surfaces modèles de dépôts 4M.C. de Pd sur Ni(110). Nous avons calculé les énergies d'adsorptions associées à ces sites dans le tableau 8.1.

L'appariement de la surface a créé de nouveaux sites très différents de ceux de la surface Pd(110). Ainsi, le site Bridge90, correspondant à un Long bridge sur la surface Pd(110), possède une géométrie et une énergie d'adsorption qui le rapproche plus de l'éthylène Bridge. Le site Long bridge devient "très long" dans la direction $[0 0 1]$. Le site In-Bridge est lui aussi un site qui n'existe pas sur la surface Pd(110).

Par rapport à la surface Pd(110) pour un taux de couverture identique, tous les sites d'adsorption deviennent en moyenne 200 meV moins stable (150 meV pour le Long Bridge 234 meV pour le Bridge). Donc l'ordre de stabilité des sites existant sur Pd(110) n'est pas modifié. Les sites orientés dans la direction $[0 0 1]$ semblent moins déstabilisés que les sites orientés dans la direction perpendiculaire.

On observe de plus que l'appariement des rangées est conservé : sa variation reste faible avec une augmentation en présence d'adsorbats de quelques centièmes de Å. Seul l'éthylène Long Bridge, induit une forte diminution de l'appariement entre rangées du fait même du pont. Sur le Pd(110) la distance Pd-Pd sous ce point est de 3.60 Å, alors que sur notre surface modèle, elle est de 3.73 Å. L'éthylène Long Bridge contraint les rangées dans une géométrie plus courte.

	E_{abs} (eV)	C-C (Å)	C-Pd (Å)	Pd-Pd ₁ (Å)	Pd-Pd ₂ (Å)
Top	-0.829	1.397	2.188	-	2.910
Top90	-0.819	1.394	2.194	-	2.959
Bridge	-0.969	1.433	2.122	2.697	2.928
Bridge90	-0.907	1.437	2.112	-	2.870
Long Bridge	-0.785	1.439	2.123	-	3.335
In-Bridge	-0.389	1.441	2.330	2.746	2.927

TAB. 8.1 – Éléments d'énergie et de géométrie l'éthylène adsorbé sur Pd/Ni(110) (modèle). La distance Pd-Pd-1 est celle de dessous de liaison C-C pour les éthylènes pontés dans la direction $[1 \bar{1} 0]$. La distance Pd-Pd₂ est entre Pd de rangées différentes (appariement) pour les Pd les plus proches de l'adsorbat. La référence énergétique est la surface de Pd/Ni(110) (modèle) nue pour la surface et l'éthylène_{gaz} pour l'éthylène adsorbé.

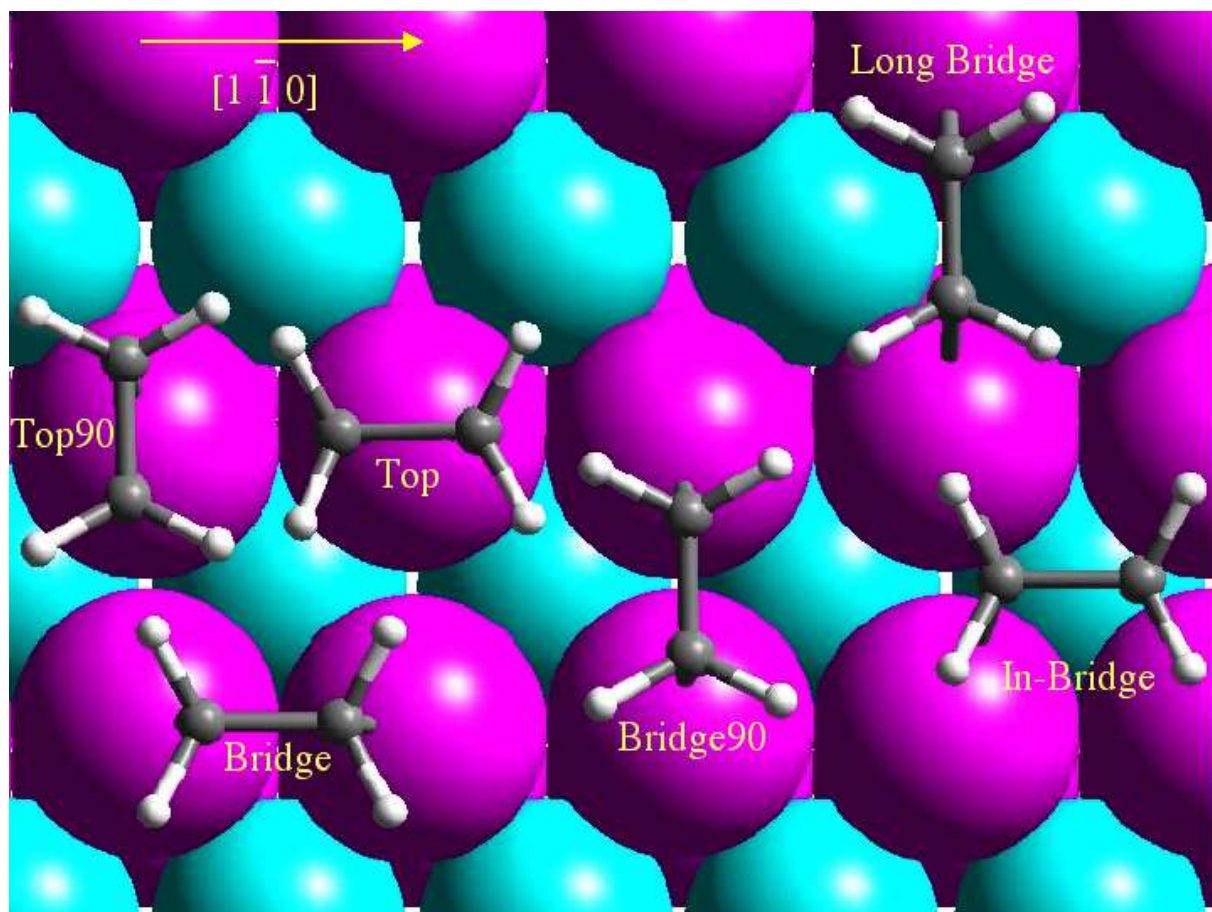


FIG. 8.1 – Représentation des différents sites d'adsorption étudiés pour pour l'éthylène. Les atomes foncés représentent les atomes de Pd de surface et les plus clairs ceux de deuxième couche.

8.1.2 Adsorption de H

Les différents sites d'adsorption de H sont présentés dans la figure 8.2. Les énergies d'adsorption et divers éléments de géométrie sont présentées dans la table 8.2.

Les énergies d'adsorption des sites hydrogène Ternaires et Quaternaires et même Ponté sont peu modifiées par rapport à la surface Pd(110) : les énergies du ternaire et du quaternaire sont quasiment inchangées et celle du Ponté est abaissée de 27 meV. La modification de la structure permet de stabiliser des sites qui étaient auparavant instables. Ainsi, le site Apical₂ devient un site Octaédrique, où les liaisons entre le H et les Pd de rangées sont possibles. L'énergie de ce site est donc énormément stabilisée de -171 meV à -428 meV. De même du fait de l'apparition de ce site de surface presque carré, il est possible d'avoir des Ponté 90 qui se trouvent plus stables que les Pontés. L'ordre de stabilité des sites existant sur Pd(110) n'est donc pas changé, le site Ternaire restant le site le plus stable. Cependant, un certain nombre de nouveaux sites s'intercalent dans ce classement.

Site	E_{abs} (eV)	d_{H-Pd_1} (Å)	d_{H-Pd_2} (Å)	d_{Pd-Pd_1} (Å)	d_{Pd-Pd_2} (Å)
Ternaire	-0.487	1.818	1.829	2.715	2.883
Quaternaire	-0.426	1.911	1.844	2.740	2.888
Octaédrique	-0.428	2.02	2.126	2.737	2.929
Ponté	-0.412	1.714	3.112	2.765	2.941
Ponté90	-0.447	1.727	3.100	2.740	2.919

TAB. 8.2 – Éléments d'énergie et de géométrie pour H adsorbé sur Pd/Ni(110) (modèle). La distance d_{H-Pd_1} est celle entre le H et l'atome de Pd de surface le plus proche, La distance d_{H-Pd_2} est celle de l'atome de H et de l'atome de H de sous surface le plus proche. La distance d_{Pd-Pd_1} est celle entre les deux atomes de Pd dans la direction $[1 \bar{1} 0]$ les plus proches du H et d_{Pd-Pd_2} la distance pour ceux dans la direction $[0 0 1]$. La référence énergétique est la surface de Pd/Ni(110) (modèle) nue pour la surface et de $H_{2\text{ gaz}}$.

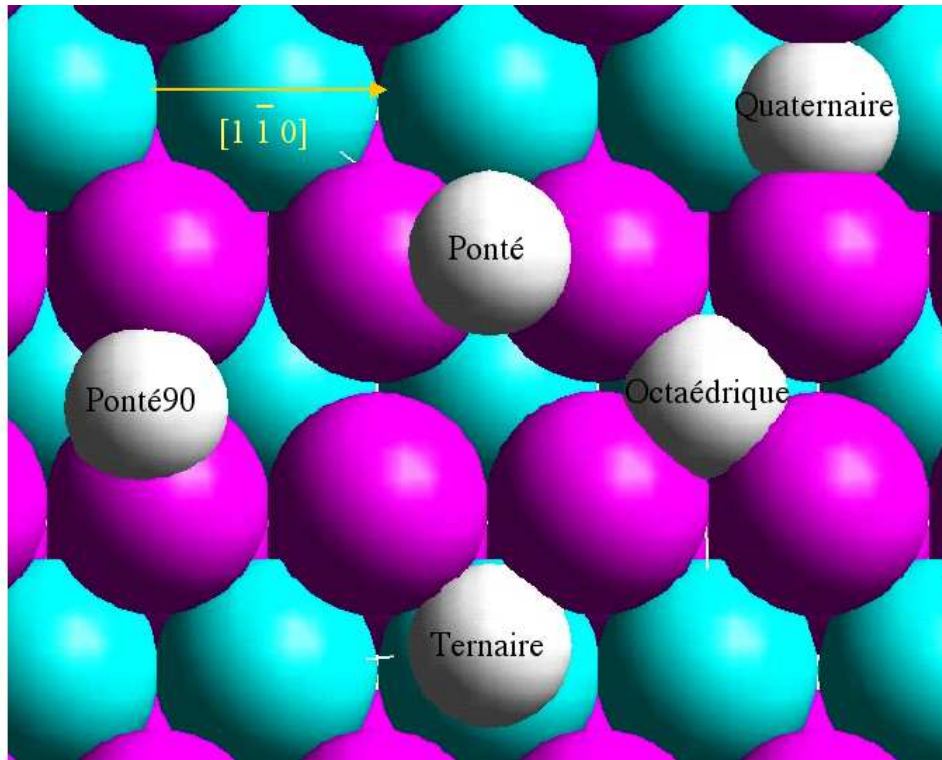


FIG. 8.2 – Représentation des différents sites d'adsorption étudiés pour l'hydrogène. Les atomes foncés représentent les atomes de Pd de surface et les plus clairs ceux de deuxième couche.

Du point de vue géométrique, on observe peu de modification dans les liaisons Pd-H, sauf pour le

site Quaternaire du fait de l'éloignement plus important des rangées qui impose une distance d_{Pd-H_1} plus longue.

Par contre, une modification importante de la structure est le caractère non tendu des atomes de Pd de surface en contact avec le H. On avait en effet observé une forte modification de cette liaison pour ces sites sur Pd(110), ceci peut-être le signe d'une modification importante des liaisons métal-métal en surface pour cette structure appariée. Le Pd de surface étant peu déformé, l'interaction élastique à longue portée associée à cette déformation est sans doute très faible.

Enfin, l'adsorption d'hydrogène ne semble pas détruire la reconstruction appariée : dans le cas du site Top et Quaternaire, on observe même une légère augmentation de l'appariement des rangées. L'adsorption d'hydrogène doit donc, au moins dans la limite des faibles taux de couverture augmenter l'amplitude de l'appariement de surface et contribuer au caractère 1x2.

8.1.3 Co-adsorption de C_2H_4+H

Nous avons ensuite poursuivi notre étude par les sites de co-adsorption hydrogène éthylène. Nous nous sommes limités aux sites en position d'être les sites précurseurs de la réaction de première hydrogénation. Les énergies et des éléments géométriques de la co-adsorption hydrogène-éthylène sont présentés dans le tableau 8.3.

	E_{abs} (eV)	C-C (Å)	C-Pd (Å)	Pd-Pd ₁ (Å)	Pd-Pd ₂ (Å)	H-Pd ₁ (Å)	H-Pd ₂ (Å)
Top,T(0,0)	-0.734	1.392	2.214	-	2.925	1.818	1.731
Top90 Ponté90(0,0)	-0.751	1.385	2.228	-	3.175	1.684	2.755
Bridge T(0,0)	-0.844	1.429	2.149	2.724	2.947	1.834	1.690
Bridge T(1,0)	-0.902	1.423	2.157	2.662	2.938	1.841	1.758
Bridge T(0,1)	-0.971	1.433	2.120	2.713	2.895	1.798	1.841
Bridge90 T(0,0)	-0.844	1.433	2.120	-	2.839	1.824	1.801

TAB. 8.3 – Éléments d'énergie et de géométrie pour l'éthylène et l'hydrogène co-adsorbé sur Pd/Ni(110) (modèle). La distance Pd-Pd₁ est celle de dessous de liaison C-C pour les éthylènes pontés dans la direction $[1\ \bar{1}\ 0]$. La distance Pd-Pd₂ est entre Pd de rangées différentes (appariement) pour les Pd les plus proches de l'adsorbat. La distance H-Pd₁ est la distance du H aux Pd de surfaces les plus proches et H-Pd₂ au Pd de sous surface le plus proche. La référence énergétique est la surface de Pd/Ni(110) (modèle) hydrogénée en site T(0,0) pour la surface et l'éthylène_{gaz} pour l'éthylène adsorbé.

Comme pour les surfaces Pd(110), on observe que la co-adsorption éthylène-H est d'autant plus défavorable que l'éthylène et le H sont proches. Le site Bridge T(0,1) a la même énergie que le site Bridge seul. Par contre, l'énergie d'adsorption diminue fortement en passant aux sites Bridge T(1,0) (69 meV), puis Bridge T(0,0) (127 meV). Ces énergies de co-adsorption sont moins stables de 100 à 200 meV par rapport à celles trouvées sur Pd(110) pour un site équivalent. Les paramètres géométriques sont très proches de ceux que nous avons obtenus pour les surfaces Pd(110) nues.

La déformation due à l'appariement des rangées de surface permet de stabiliser des sites de co-adsorption qui étaient instables pour le Pd(110). Ainsi, le site de co-adsorption Top90,Ponté90(0,0) est un site stable, alors que son équivalent sur les surfaces Pd(110) convergeait vers le site Top90,Q(0,0).

Tous les sites les plus stables tendent à conserver l'appariement comme le montrent les distances entre rangées qui restent très proches de la surface modèle nue. Seul le site site Top90, Ponté90(0,0) du fait du pontage des rangées par le H présente une distance entre rangée assez élevée de 3.18Å.

Ces sites de co-adsorption étant déterminés nous pouvons maintenant étudier les chemins réactionnels de première hydrogénation de l'éthylène sur Pd/Ni(110).

8.2 Première hydrogénation

Pour étudier la première hydrogénation de l'éthylène sur la surface modélisant les dépôts 4 M.C. de Pd/Ni(110), nous allons d'abord étudier les chemins parents de ceux que nous avons calculés dans le chapitre précédent. On peut alors comparer directement toutes les énergies, sans tenir compte de l'énergie de point 0 dont la variation entre ces deux systèmes n'est que de quelques meV.

8.2.1 Chemin réactionnel d'état précurseur le site Top

Notre premier chemin de première hydrogénation de l'éthylène part de l'état équivalent à notre état de référence dans les chemins précédents qui est le site Bridge T(0,1), le plus stable des points de départ de réaction.

Description du chemin réactionnel

Le chemin 1 est présenté dans la figure 8.3.

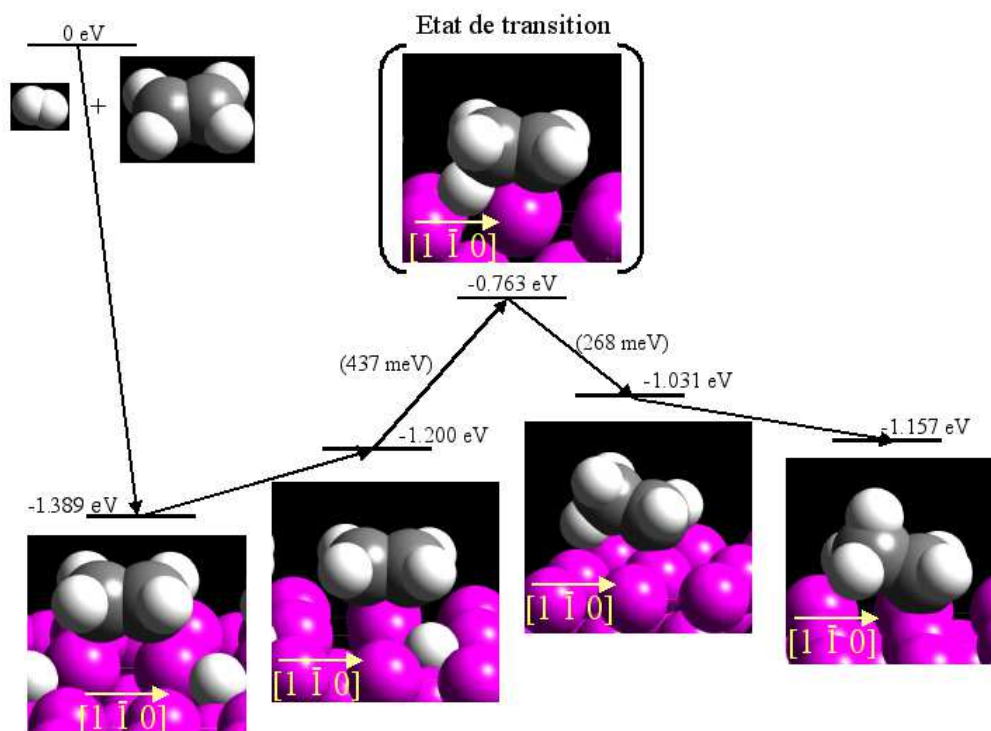


FIG. 8.3 – Chemin réactionnel 1 pour la première hydrogénation de l'éthylène sur surface modèle des 4M.C., Pd/Ni(110). Les références énergétiques sont C_2H_4 (*gaz*), H_2 (*gaz*) et Pd(110) nue.

La chimisorption de l'éthylène et de l'hydrogène sur cette surface dans notre site de référence est moins forte de 205 meV par rapport aux surfaces Pd(110). Cette plus faible énergie d'adsorption comme nous l'avons vu dans l'étude de l'adsorption et de co-adsorption est principalement due à l'éthylène qui voit une diminution de stabilité de tous ses sites d'adsorption par rapport à la surface Pd(110).

La première étape de ce chemin est la diffusion des espèces vers le site précurseur de l'état de transition (site Top, T(0,0)), ce qui coûte 189 meV. Le site de co-adsorption Top, ponté(0,0) est trouvé instable comme dans le cas des surfaces Pd(110).

Le passage par l'état de transition nécessite 437 meV. Cette barrière réactionnelle est beaucoup plus faible que celle du chemin équivalent sur les surfaces Pd(110) où elle était de 583 meV.

La stabilité de l'état de transition par rapport aux réactifs en phase gaz est identique à celle de l'état de transition du chemin 1 sur Pd(110). La surface Pd/Ni(110), 4M.C. stabilise de manière identique à la surface Pd(110) les états de transition.

Le produit de réaction, 268 meV en dessous de l'état de transition est une molécule d'éthyle de conformation éclipsée, mais stabilisé par interaction Pd-H (faible). Cet intermédiaire converge vers une molécule d'éthyle de conformation décalée, plus stable de 126 meV.

Cette première étape réactionnelle est quasiment athermique (légèrement endothermique de 43 meV) par rapport au site précurseur de l'état de transition.

Ce chemin est proche du chemin 1 sur les surfaces Pd(110). La différence majeure est la moins grande stabilité des intermédiaires réactionnels sur la surface Pd/Ni(110) qui se trouvent déstabilisés d'environ 150 meV, alors que l'énergie de l'état de transition n'est pratiquement pas modifiée.

C'est donc la déstabilisation des intermédiaires et non la stabilisation de l'état de transition qui est responsable de la diminution de la barrière d'activation de cette réaction.

État de transition

La structure de l'état de transition est présentée dans la figure 8.4 :

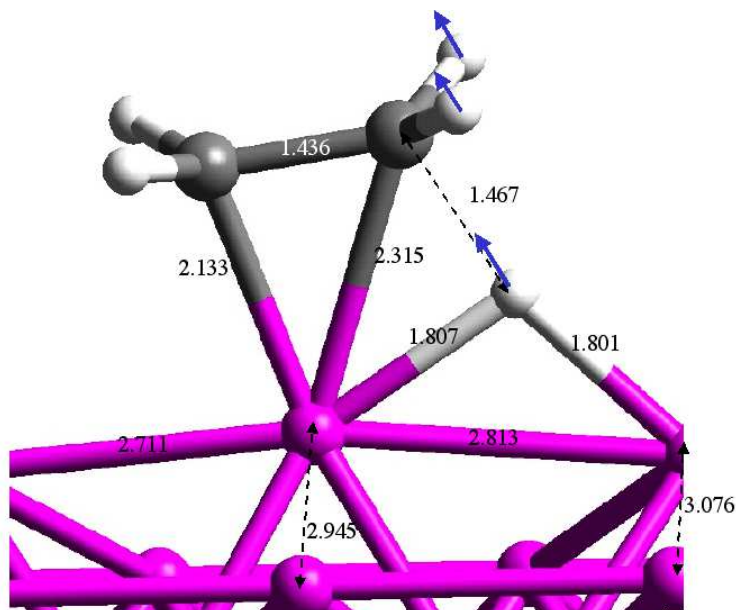


FIG. 8.4 – Géométrie de l'état de transition du chemin 1 d'hydrogénation de l'éthylène. Les distances sont données en Å. Les flèches indiquent le mode propre associé à la fréquence négative de l'état de transition.

Cet état de transition possède des caractéristiques géométriques assez différentes de celle de l'état de transition du chemin 1 sur les surfaces Pd(110), malgré une parenté marquée. Globalement, toutes les distances Pd-C, et C-H (en formation) se trouvent raccourcies. Ainsi, la distance de la liaison C-H en formation est relativement courte (1.47 Å contre 1.59 Å sur Pd(110)).

Le mode de vibration associé à la formation de la liaison C-H est peu modifié (voir la fig. 8.4) par rapport au Pd(110) : il y a diminution de la distance C-H en même temps qu'un passage hors plan des hydrogènes de l'éthylène. Par contre la fréquence imaginaire qui lui est associée est très différente avec 509 cm^{-1} contre 184 cm^{-1} sur Pd(110) (voir Tab. 8.4). La distance C-C est de 1.44 Å (contre 1.41 Å sur Pd(110)), indiquant un caractère plus sp^3 des carbones dans l'état de transition qui se traduit par une diminution de la fréquence C-C à 1459 cm^{-1} .

La liaison Pd-H pour le Pd le plus éloigné de l'éthylène est fortement allongée par rapport au Pd(110) passant de 1.68 Å à 1.80 Å : ceci indique une modification de l'interaction Pd-H dans cet état de transition.

Vibrations (cm ⁻¹)	Chemin 1 (Top)	Chemin 2 (Top 90)	Chemin 3 (Bridge)	Chemin 4 (Bridge90)	Chemin 5 (Éthyle)
v_1	3143	3141	3122	3080	3039
v_2	3118	3118	3097	3038	2991
v_3	3047	3045	3029	3004	2981
v_4	3038	3035	3006	2945	2965
v_5	1459	1454	1483	1980	2906
v_6	1407	1405	1424	1412	1509
v_7	1307	1251	1396	1368	1417
v_8	1205	1204	1217	1208	1408
v_9	1156	1133	1122	1106	1399
v_{10}	1054	999	1083	1050	1348
v_{11}	1001	964	1039	981	1202
v_{12}	906	901	922	915	1137
v_{13}	831	809	854	818 <i>i</i>	1028
v_{14}	676	658	706 <i>i</i>	815	953
v_{15}	509 <i>i</i>	647 <i>i</i>	683	577	885
v_{16}	489	482	479	494	698
v_{17}	362	374	407	367	629 <i>i</i>
v_{18}	366	330	352	219	464
v_{19}	216	219	214	202	366
v_{20}	210	202	205	189	245
v_{21}	201	193	198	186	217
v_{22}	188	190	187	186	213
v_{23}	185	186	186	180	203
v_{24}	183	181	177	171	203
v_{25}	173	179	160	160	201
v_{26}	163	164	149	154	188
v_{27}	161	147	144	142	188

TAB. 8.4 – Vibrations associées aux différents états de transitions des chemins de première hydrogénation de l'éthylène sur Pd/Ni(110), M.C. (modèle). On n'a indiqué que les 27 fréquences les plus élevées. Les fréquences imaginaires sont indiquées par la présence d'un i

Structure électronique

On a présenté la structure électronique de la variation de densité électronique $\Delta\mathcal{D}$ dans la figure 8.5.

On observe une diminution de la densité électronique d'une part entre le H et les Pd, indiquant un affaiblissement de la liaison Pd-H, et d'autre part de la densité entre le C en train de réagir et le Pd, indiquant un début de rupture. La densité électronique augmente principalement entre le H et le C indiquant la formation de la liaison C-H. Cette augmentation est aussi importante entre les Pd dans des orbitales semblant être des combinaisons de d_{z^2} et de d_{xz} , indiquant une augmentation de la liaison entre ces Pd. La structure électronique de la surface tend à reprendre sa structure de surface sans adsorbat.

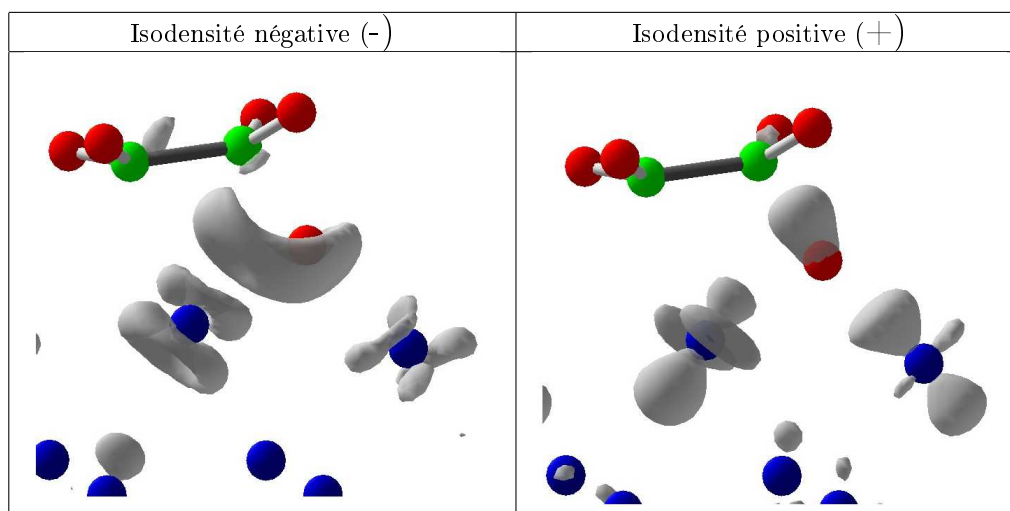


FIG. 8.5 – Courbes d’isodensité négatives (à gauche) et positives (à droite) de la variation de densité électronique ΔD liée à l’interaction de l’éthylène avec un H sur la surface Pd/Ni(110), tous les atomes ayant la géométrie de l’état de transition 2.

8.2.2 Chemin réactionnel d’état précurseur le site Top90

Le chemin réactionnel suivant est celui provenant de l’état de co-adsorption où l’éthylène est en géométrie Top90. Ce chemin correspond au chemin d’hydrogénation 2 sur les surfaces Pd(110).

Description du chemin réactionnel

Les étapes de ce chemin réactionnel sont présentées dans la figure 8.6.

A partir de notre site de co-adsorption de référence, il faut 151 meV au système pour que la molécule d’éthylène diffuse en site Top90 et l’hydrogène en site Ponté90. Ce site de co-adsorption n’est possible que sur nos surfaces appariées : en effet sur une surface Pd(110), les distances du H en site Q aux Pd des rangées de surface sont très importantes, alors que sur ces surfaces appariées le H se trouve au “contact” de ces rangées.

Le passage par l’état de transition nécessite le passage d’une barrière de 580 meV de 150 meV moins importante que la barrière dans le cas des surfaces Pd(110) (où cette barrière est de 724 meV). La stabilité de l’état de transition par rapport aux réactifs en phase gaz est quasiment identique à celle sur le Pd(110) (658 meV contre 699 meV). Cet état de transition est encore une fois aussi bien stabilisé par la surface Pd/Ni(110) que par la Pd(110).

L’état obtenu après la formation de la liaison C-H est une molécule d’éthyle de conformation éclipsée, 407 meV plus basse que l’état de transition. Cette conformation évolue vers la conformation décalée 92 meV plus stable. Ce dernier intermédiaire est seulement de 81 meV plus stable que le réactif précurseur de l’état de transition. La réaction est faiblement endothermique.

Comme dans le premier chemin, c’est la déstabilisation de l’état précurseur qui induit la forte baisse de la barrière d’activation par rapport à la surface Pd(110), alors que l’état de transition conserve une stabilité quasi inchangée.

État de transitions

La structure de l’état de transition associé au chemin 2 est présentée dans la figure 8.7 :

Dans cet état de transition la structure de l’éthylène est comparable à celle de l’éthylène dans le chemin 2 sur la surface Pd(110). La différence majeure est un allongement des liaisons Pd-C de 0.02 Å et une liaison C-C légèrement plus courte. Ceci est cohérent avec une plus faible adsorption de l’éthylène sur cette surface.

La géométrie de l’hydrogène est forcément différente par rapport aux surfaces Pd(110). En effet, sur la surface Pd/Ni(110) (modèle), les rangées étant appariées l’hydrogène peut conserver une distance de 1.82 et 1.85 Å avec les deux Pd, alors que sur Pd(110), la liaison avec le Pd le plus éloigné de l’éthylène était de 2.01 Å.

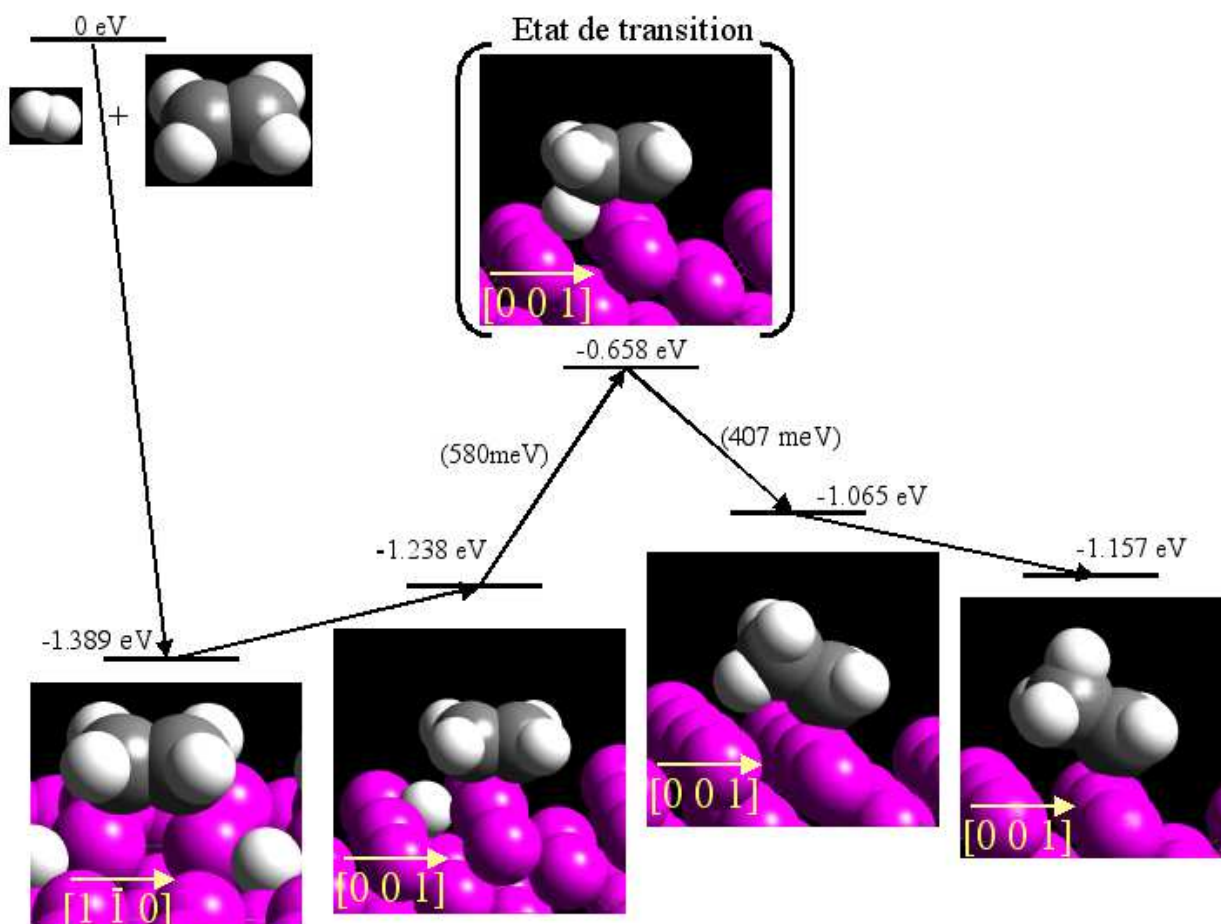


FIG. 8.6 – Chemin réactionnel 2 pour la première hydrogénation de l'éthylène sur surface modèle des 4M.C.,Pd/Ni(110). Les références énergétiques sont C_2H_4 (*gaz*), H_2 (*gaz*) et Pd(110) nue.

La liaison C-H en formation est du même ordre de grandeur que sur Pd(110), mais légèrement plus courte (1.45 Å contre 1.49 Å). Le mode propre de vibration associé est encore une fois semblable à ceux rencontré sur la surface Pd(110). Par contre la fréquence imaginaire qui lui est associée est plus faible ($647i \text{ cm}^{-1}$ contre $874i \text{ cm}^{-1}$). La courbure du potentiel associé au point selle est donc moins importante.

Les vibrations associées à cet état de transition, à part la fréquence imaginaire, sont toutes proches de celles observées sur Pd(110).

L'appariement des rangées est un peu plus fort pour cet état de transition que pour l'état de co-adsorption précurseur : ceci est le signe d'un affaiblissement de la liaison H-Pd qui au contraire augmente cette distance dans l'état précurseur.

Cet état de transition a donc une structure de l'éthylène proche de celle sur Pd(110). Les différences majeures sont liées à l'appariement et aux liaisons Pd-H.

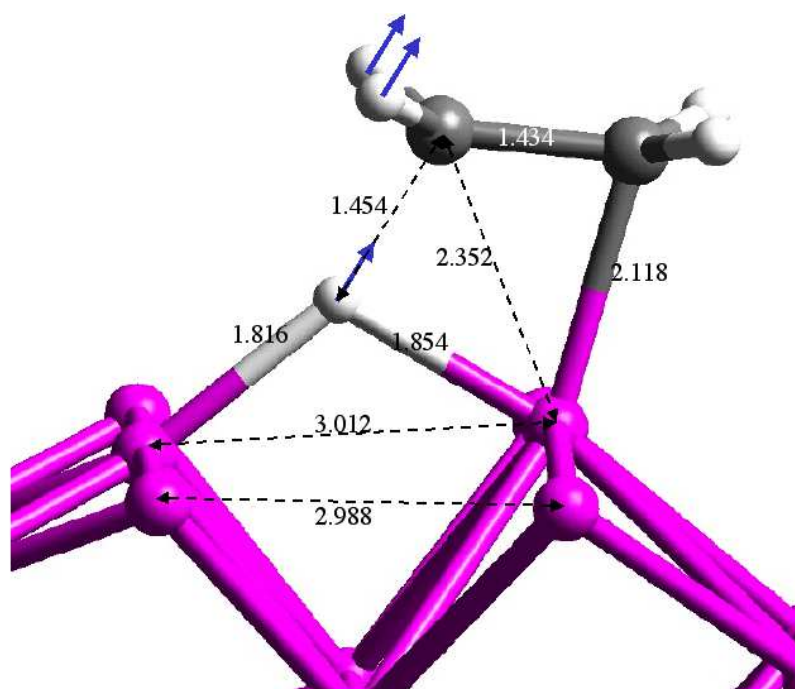


FIG. 8.7 – Géométrie de l'état de transition du chemin 2 d'hydrogénation de l'éthylène. Les distances sont données en Å. Les flèches indiquent le mode propre associé à la fréquence négative de l'état de transition.

8.2.3 Chemin réactionnel d'état précurseur le site Bridge

Le troisième chemin réactionnel étudié commence à partir du site de coadsorption Bridge, T(1,0) qui fait partie des sites les plus stables.

Description du chemin réactionnel

Les étapes de ce chemin réactionnel sont présentées dans la figure 8.8.

Pour ce chemin réactionnel l'état de référence se trouve aussi être l'état précurseur : en effet l'équivalent de l'intermédiaire où le H est Ponté n'est pas trouvé stable sur cette surface contrairement au Pd(110). Le passage à l'état de transition nécessite 640 meV ce qui est supérieure de 50 meV à la barrière sur Pd(110). Cependant, ces deux barrières ne sont pas directement comparables car ne correspondent pas aux mêmes sites précurseurs réactifs initiaux. Si on utilise le site Bridge, T(1,0) comme référence pour trouver la barrière effective, on constate au contraire une diminution de 238 meV, supérieure aux diminutions de barrières observées pour les deux chemins précédents.

Encore une fois, cette diminution de barrière est due plus à la déstabilisation de 205 meV de l'état précurseur qu'à la stabilisation de l'état de transition qui n'est stabilisé que de 33 meV.

La réaction se poursuit vers l'intermédiaire éthyle de conformation éclipsé 346 meV plus stable que l'état de transition qui évolue comme pour le chemin 1 vers un éthyle de conformation décalé plus stable. La réaction depuis l'état précurseur est alors endothermique de 232 meV.

État de transitions

La structure de l'état de transition est présentée dans la figure 8.9 :

La géométrie de cet état de transition est très différente de celle que l'on obtenait sur la surface Pd(110).

D'une part, l'état de transition de ce chemin a une géométrie assez proche de celle de l'état de transition du chemin 1 sur Pd/Ni(110). L'éthylène est quasi-Top, contrairement aux surfaces Pd(110) où l'éthylène conserve une géométrie Bridge. Les liaisons C-C et C-H sont plus courtes (1.45 contre 1.47 Å pour C-C) (1.46 contre 1.53 Å pour C-H) et laissent penser à un état de transition plus tardif.

La géométrie du H est plus de type Ponté que apical (Pd(110)), les deux distances Pd-H les plus courtes étant plus semblables (1.76 et 1.93 Å contre 1.61 et 2.33 Å). Ce fait se retrouve dans le spectre

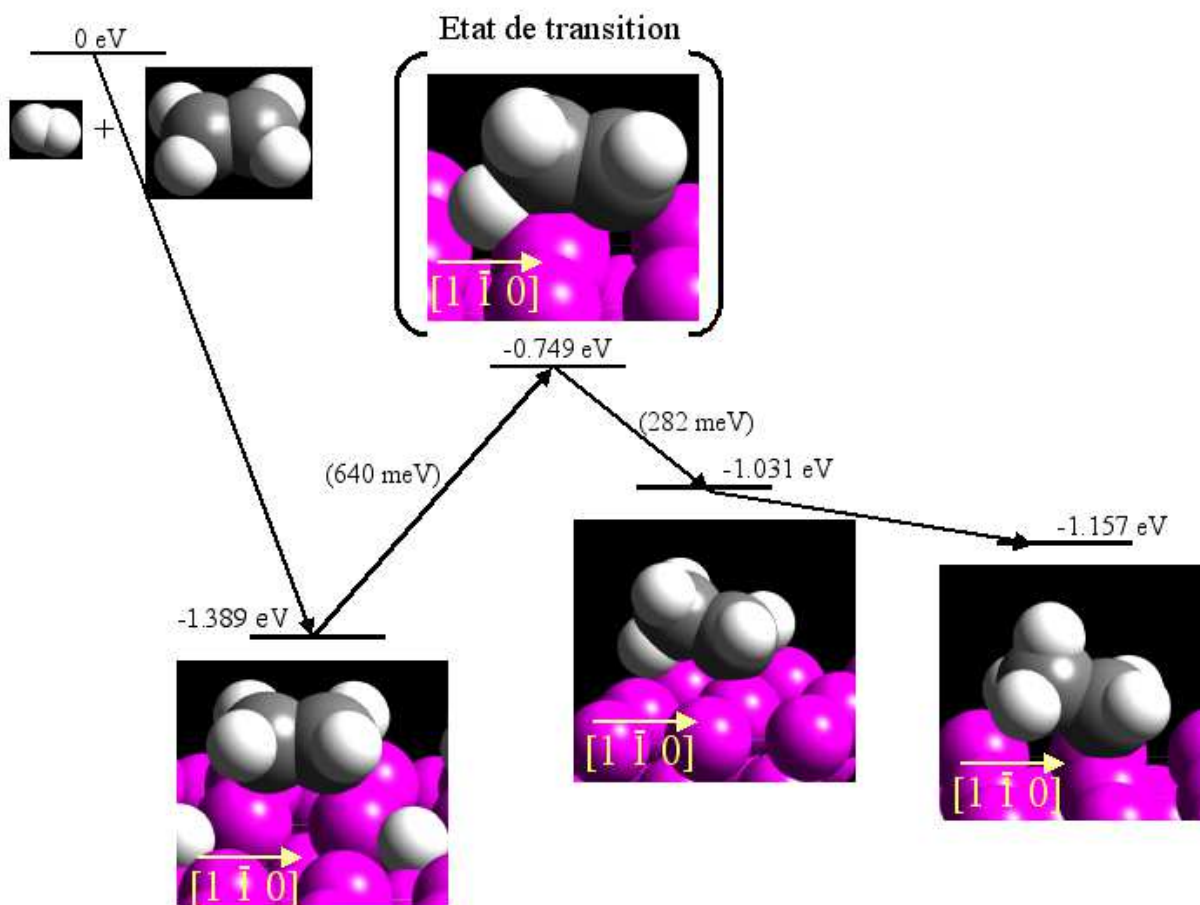


FIG. 8.8 – Chemin réactionnel 3 pour la première hydrogénation de l'éthylène sur surface modèle des 4M.C.,Pd/Ni(110). Les références énergétiques sont C_2H_4 (*gaz*), H_2 (*gaz*) et Pd(110) nue.

de vibration où la fréquence de vibration Pd-H qui était très élevée dans le cas Pd(110) avec 1883 cm^{-1} diminue à 1483 cm^{-1} sur Pd/Ni(110).

Le mode de vibration associé à la création de liaison C-H est toujours semblable et la vibration imaginaire qui lui est associée est de 706 i cm^{-1} inférieure de 200 meV à celle sur Pd(110).

L'appariement de la surface reste peu modifiée avec une distance moyenne Pd-Pd inter-rangées de 2.96 Å .

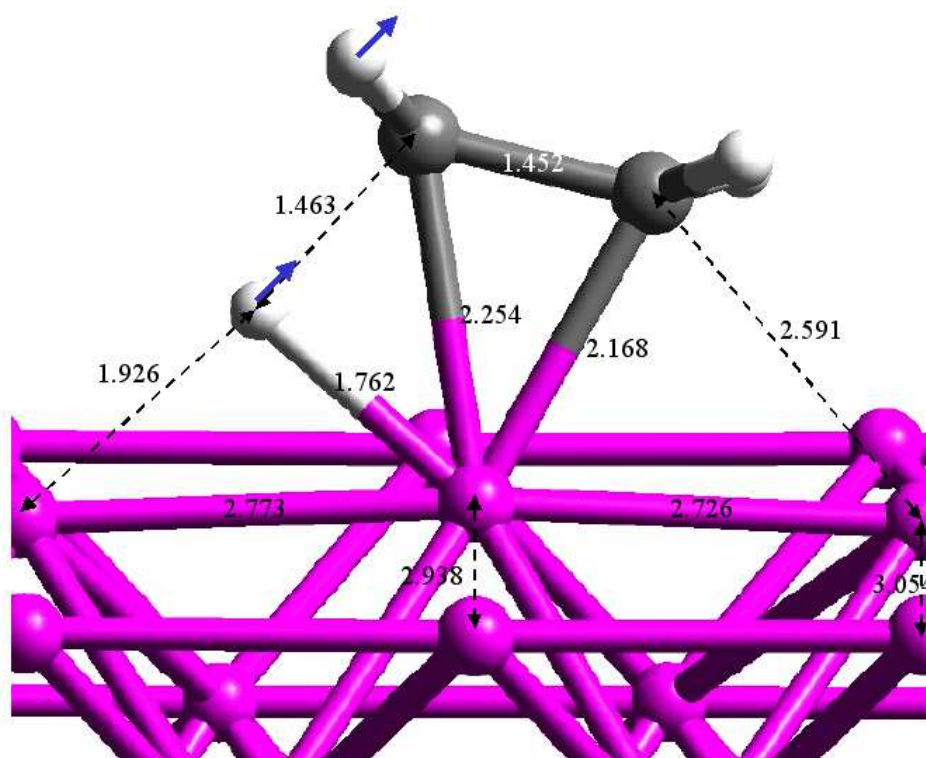


FIG. 8.9 – Géométrie de l'état de transition du chemin 3 d'hydrogénation de l'éthylène. Les distances sont données en Å. Les flèches indiquent le mode propre associé à la fréquence négative de l'état de transition.

8.2.4 Chemin réactionnel d'état précurseur le site Bridge90

La convergence parfaite des états de transition est complexe à mener sur les surfaces modèles, car elles possèdent moins de symétrie que les surfaces Pd(110). Aussi, pour le dernier chemin de première hydrogénation, les fréquences de l'états de transition en plus de la fréquence imaginaire associée au mode de formation de la liaison C-H, présentent une fréquence imaginaire supplémentaire très basse vers $40\text{--}50\text{ cm}^{-1}$ associée à des modes de translations frustrés de l'éthylène. Nous surestimons donc la barrière d'activation associée. D'après les tests que nous avons réalisés sur des systèmes parents, nous estimons notre surestimation de l'énergie de l'état de transition inférieure à 50 meV. Aussi, même si ces états de transition ne sont pas les plus bas en énergie, ils demeurent relativement proches des états de transition réels.

Le dernier chemin réactionnel que nous allons étudier est un chemin où l'éthylène est dans une géométrie Bridge 90 dont la stabilité est propre aux surfaces Pd/Ni(110), 4 M.C. du fait de l'appariement des rangées. Ce chemin réactionnel n'a pas d'équivalent direct sur la surface Pd(110).

Description du chemin réactionnel

Les étapes de ce chemin réactionnel sont présentées dans la figure 8.10.

Après l'adsorption de H et de l'éthylène sur le site de référence, le système diffuse vers le site précurseur de l'état de transition qui est le site Bridge90, T(0,0) : ce site est simplement 38 meV moins stable que notre référence. Le passage par l'état de transition nécessite 973 meV pour passer la très haute barrière d'activation, ce qui est le double de la barrière du chemin 1. Cet effet résulte d'une part de la stabilité particulière du site précurseur et d'autre part de la forte instabilité de l'état de transition à -0.378 eV, ce qui est la moitié de l'énergie des autres états de transition des autres chemins.

Après passage par l'état de transition le système évolue vers l'éthyle de conformation éclipsé orienté dans la direction [0 0 1], 687 meV plus bas (stabilisé par interaction C-Pd). Le système évolue de manière identique au chemin 2 vers l'éthyle de conformation décalé plus stable.

Ce chemin est très improbable du fait de la haute barrière d'activation et de l'instabilité de l'état de transition par rapport à ceux des autres chemins, malgré la stabilité du précurseur.

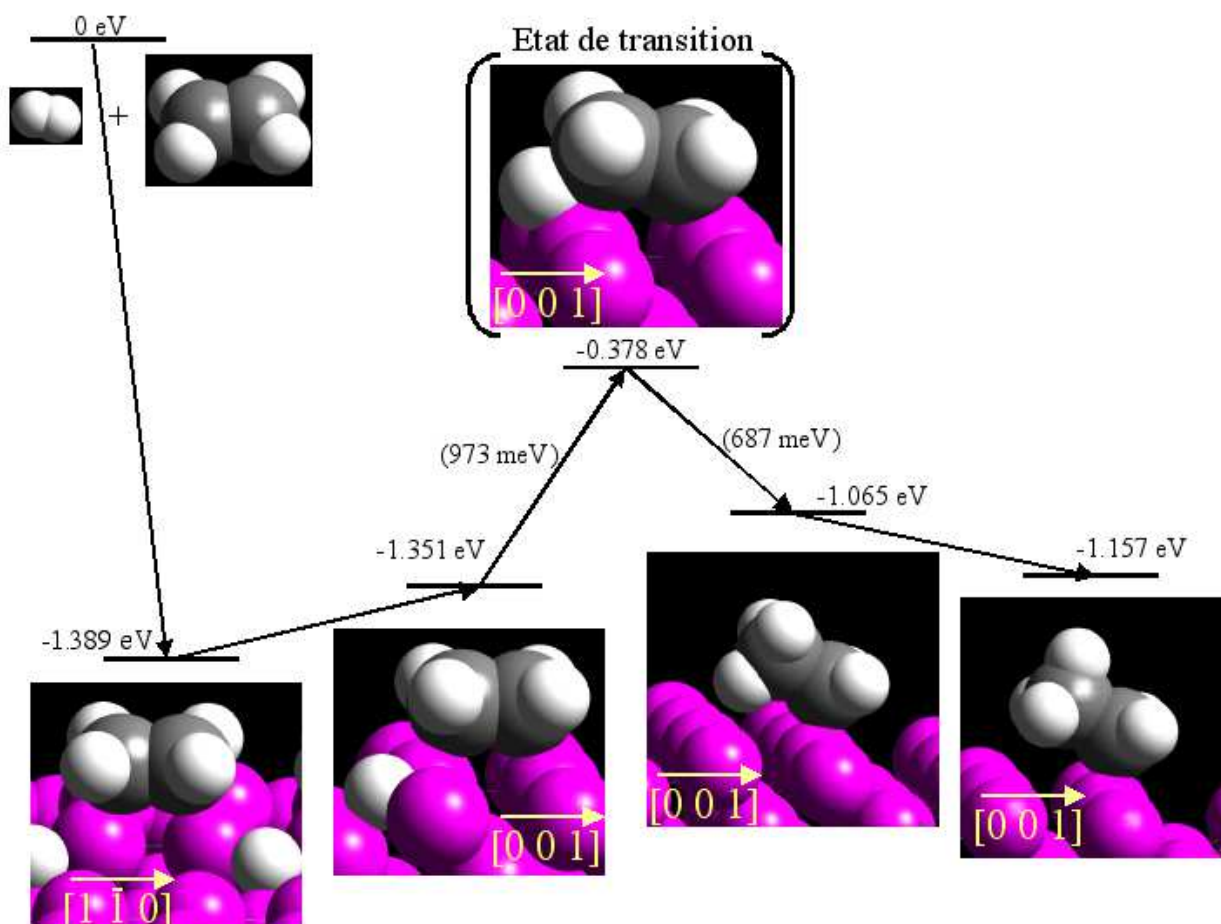


FIG. 8.10 – Chemin réactionnel 4 pour la première hydrogénation de l'éthylène sur surface modèle des 4M.C.,Pd/Ni(110). Les références énergétiques sont C_2H_4 (*gaz*), $\text{H}_{2(\text{gaz})}$ et Pd(110) nue.

État de transitions

La structure de l'état de transition est présentée dans la figure 8.11 :

La géométrie de cet état de transition est plus proche de celle obtenue pour le chemin 3 sur Pd(110) que celui sur Pd/Ni(110). D'une part la géométrie de l'éthylène reste proche de celle du site Bridge90 : le spectre de vibration (donné dans la table 8.4) est très proche de celui trouvé pour l'ET du chemin 3 sur Pd(110). D'autre part le H est en site quasi apical sur le Pd et lié à un seul Pd.

Le caractère fortement apical de cet hydrogène est démontré par la vibration Pd-H très haute à 1980 cm^{-1} , encore plus haute que celle que nous avons observée sur le chemins 3 du Pd(110) à 1883 cm^{-1} . Dans cet état de transition le H ne peut former d'interactions avec un deuxième Pd du fait de l'éloignement de la rangée résultant de l'appariement. Le H se trouve alors dans une situation apicale coûteuse en énergie qui déstabilise l'E.T..

La liaison C-H en formation est de 1.61 \AA et le mode de vibration associé reste proche des autres chemins, sauf que cette fois il est très dissymétrique par rapport à la direction $[0\ 0\ 1]$. La fréquence imaginaire associée est de $818i$ est proche de celle trouvée pour le chemin3.

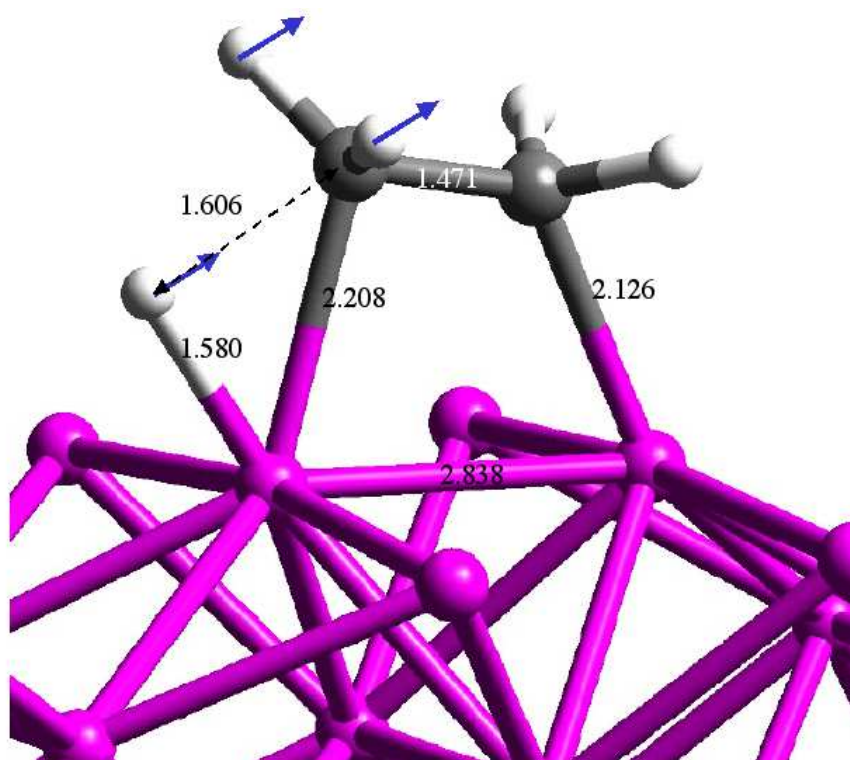


FIG. 8.11 – Géométrie de l'état de transition du chemin 4 d'hydrogénation de l'éthylène. Les distances sont données en Å. Les flèches indiquent le mode propre associé à la fréquence négative de l'état de transition.

8.2.5 Comparaison des chemins de première hydrogénation

Pour cette première hydrogénation de l'éthylène sur Pd/Ni(110), 4M.C. (modèle) contrairement au cas sur Pd(110), nos 3 premiers chemins ont des stabilités différentes pour leurs états de transition, même si les chemins 1 et 3 ont des états de transitions séparés de 14 meV. L'ET₁ et se L'ET₃ distinguent par leur stabilité importante : ils sont 100 meV plus stables que L'ET₂. Les réactions réelles vont donc suivrent des chemins réactionnels proches seulement des chemins 1 et 3.

La stabilité de ces états de transition est peu modifiée par rapport aux surfaces Pd(110) : la diminution de stabilité pour ces trois chemins est respectivement de -3, 41 et -33 meV).

Par contre la différence d'énergie entre les états de transition et à la fois les états précurseur (i.e. les barrières d'activation) et l'état de référence diminuent fortement. Cette diminution de stabilité des intermédiaires réactionnels est la conséquence de la plus faible énergie d'adsorption des éthylènes sur la surface Pd/Ni(110), comme le montre notre étude sur l'adsorption.

Enfin, le chemin 4 se montre particulièrement instable en raison du H réactif qui se trouve en position apical et qui n'est pas stabilisé par interaction avec un second Pd.

La première hydrogénation de l'éthylène voit sa barrière d'activation fortement diminuer sur la surface Pd/Ni(110) (de 150 meV) et on s'attend donc à une augmentation très importante de la cinétique associée. A température ambiante, on s'attend à une augmentation de la cinétique de cette première étape de l'ordre de deux ordres de grandeur par rapport aux surfaces Pd(110).

8.3 Deuxième hydrogénation

Après l'étude de la première hydrogénation, et le constat du fort abaissement des barrières d'activation, il est nécessaire d'étudier le chemin de seconde hydrogénation. En effet, le chemin 1 étudié précédemment possède une barrière d'activation inférieure à celle de l'hydrogénation de l'éthyle sur Pd(110). Donc, si la barrière d'hydrogénation de l'éthyle augmente sur Pd/Ni(110), cette étape peut devenir cinétiquement déterminante et rendre l'accélération de la cinétique de la première étape inutile.

8.3.1 Chemin réactionnel

Les étapes de ce chemin réactionnel sont présentées dans la figure 8.12 :

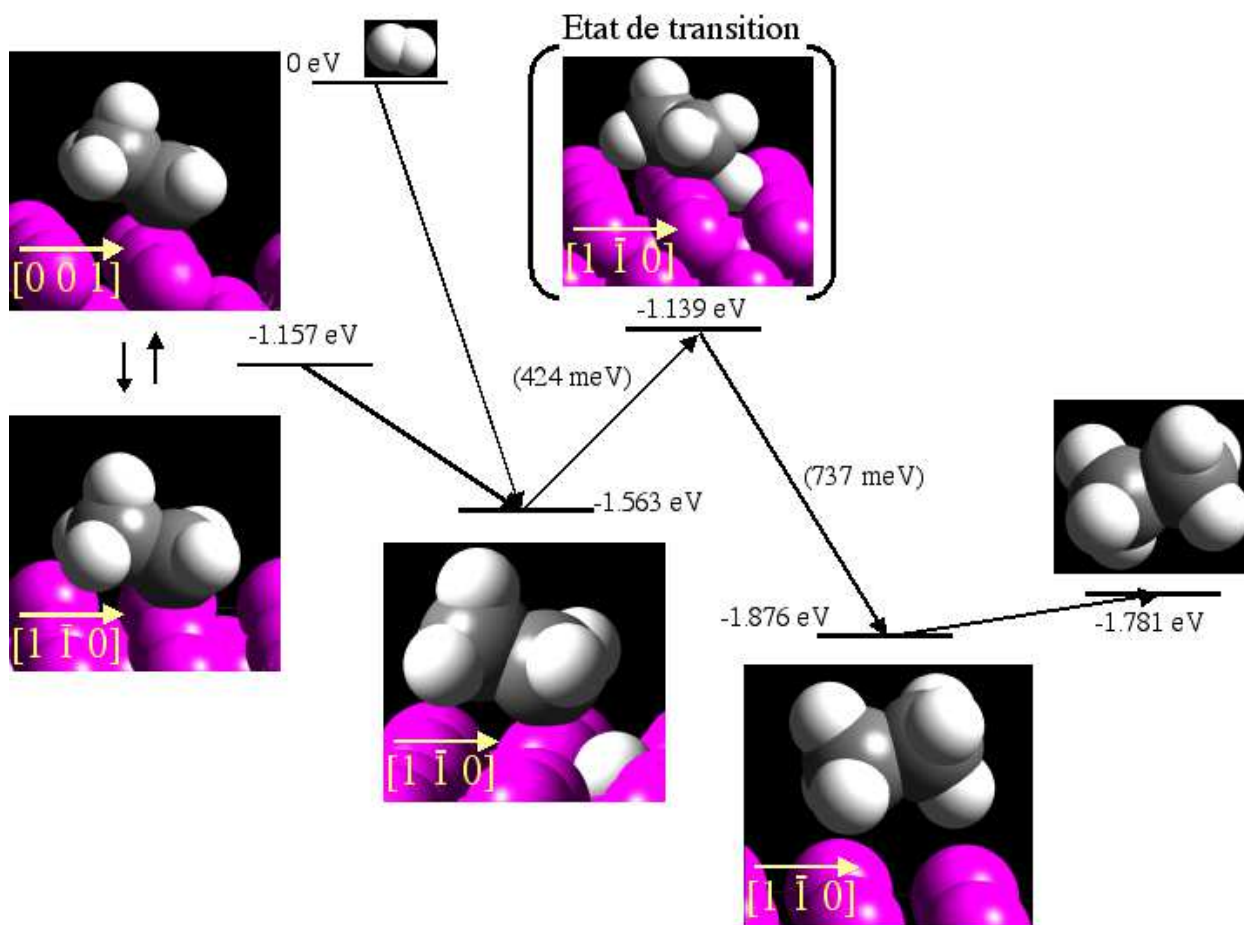


FIG. 8.12 – Chemin réactionnel pour la deuxième étape de l'hydrogénation de l'éthyle sur surface modèle des 4M.C., Pd/Ni(110). Les références énergétiques sont $C_2H_4(gaz)$, $H_2(gaz)$ et Pd(110) nue.

Comme dans le cas des surfaces Pd(110) les sites où la molécule d'éthyle est orientée dans la direction $[0\ 0\ 1]$ ou $[1\ \bar{1}\ 0]$ ont des énergies dégénérées. Ceci est l'indice d'une faible barrière de rotation entre ces deux positions.

L'adsorption de dihydrogène sur la surface en présence d'éthyle est fortement exothermique (406 meV par atome de H). Cependant, la co-adsorption de l'éthyle et d'un H en T(0,0) est moins stable de 81 meV que les deux espèces séparées (à l'infini), indiquant une légère répulsion entre l'éthyle et le H adsorbé, (dans le cas Pd(110), nous avons trouvé 55 meV). Ce site de co-adsorption est de 133 meV moins stable que dans le cas des surfaces Pd(110).

Le passage par l'état de transition nécessite le franchissement d'une barrière de 424 meV plus faible de 50 meV que sur Pd(110). L'état de transition est lui aussi moins stable de 86 meV que celui du chemin équivalent sur la surface Pd(110). La diminution de la barrière est donc produite par une plus grande déstabilisation de l'état de co-adsorption que de l'état de transition.

Après la création de la liaison C-H le système évolue vers une molécule d'éthane de conformation décalée adsorbée sur la surface qui désorbe en éthane gazeux avec un coût énergétique de 95 meV. Cette énergie de désorption est la moitié de celle trouvée pour la Pd(110).

La cinétique associée à la deuxième hydrogénation de l'éthylène augmente elle aussi du fait de l'abaissement de 50 meV de la barrière d'activation. Cependant, l'augmentation de vitesse de réaction est plus limitée que celle de la première étape. De plus l'énergie d'adsorption de l'éthane est très faible sur la surface Pd/Ni(110) et donc à température ambiante très peu de molécules d'éthane doivent rester adsorbées sur la surface.

8.3.2 Structure de l'état de transition

La structure de l'état de transition du chemin d'hydrogénation de l'éthyle est présentée dans la figure 8.13 :

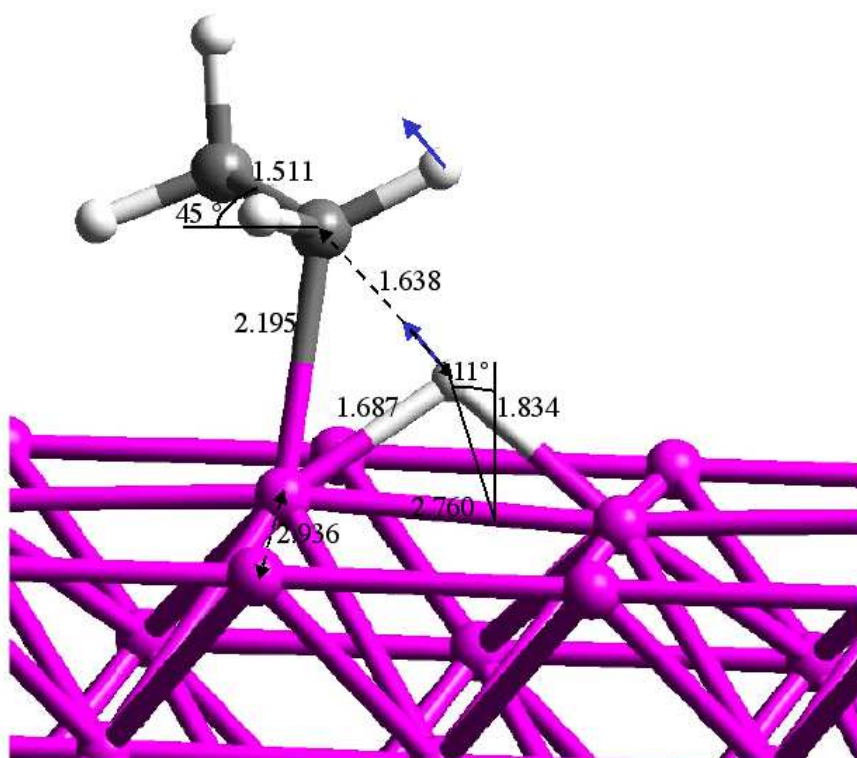


FIG. 8.13 – Géométrie de l'état de transition de l'hydrogénation de l'éthyle. Les distances sont données en Å. Les flèches indiquent le mode propre associé à la fréquence négative de l'état de transition.

Cet état de transition est qualitativement semblable à celui trouvé pour la surface Pd(110). Sa symétrie est C_1 .

Les différences principales proviennent de la rotation de l'éthyle par rapport à la direction $[1 \bar{1} 0]$ qui sur Pd/Ni(110) est de 45° contre 22° sur Pd(110).

Le spectre de vibration de l'éthyle (voir table 8.4) est très proche de celui obtenu sur Pd(110) avec des écarts de quelques dizaines de cm^{-1} .

De plus le H réactif est quasiment dans le plan formé par un des H de l'éthylène et la liaison Pd-C. L'attaque ne se fait donc pas dans le plan de symétrie de l'éthylène contrairement aux premières hydrogénation. La distance C-H en formation est de 1.64 Å : elle est plus longue que celle obtenue pour tous les autres chemins d'hydrogénation.

Le mode propre de vibration associé à la formation de la liaison C-H induit le raccourcissement C-H qui est corrélé avec la fuite du H lié à l'éthylène (voir fig. 8.13). La vibration imaginaire associée ($629i \text{ cm}^{-1}$) est proche des 684 cm^{-1} sur Pd(110).

8.3.3 Structure électronique

On a présenté la structure électronique de la variation de densité électronique $\Delta\mathcal{D}$ dans la figure 8.14.

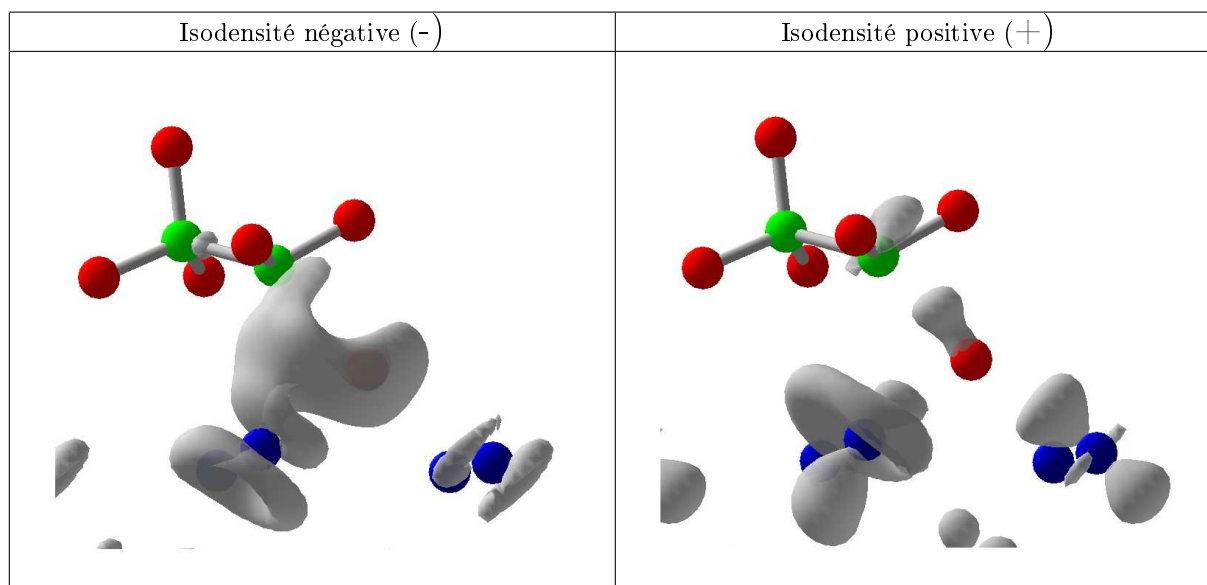


FIG. 8.14 – Courbes d'isodensité négatives (à gauche) et positives (à droite) de la variation de densité électronique $\Delta\mathcal{D}$ liée à l'interaction de l'éthyle avec un H sur la surface Pd/Ni(110), tous les atomes ayant la géométrie de l'état de transition 5.

On observe des courbes d'isodensité très proches de celles obtenues sur Pd(110).

D'une part il y a diminution de la densité électronique entre le C et le Pd et entre le Pd et le H, signe de la diminution de la force de l'interaction de ce H et ce C avec les Pd de la surface. D'autre part il y a augmentation de la densité dans des orbitales de type majoritaire d_{z^2} , signe de la réorganisation de la densité électronique de la surface vers celle de la surface nue.

Il y a augmentation de la densité électronique entre le C et le H signe de la liaison en formation. Cette augmentation de densité est centrée au-dessus de la liaison C-H de l'éthylène qui est dans le plan de réaction.

8.3.4 Correction de point 0

Pour tous les chemins calculés nous présentons dans le tableau 8.5 la variation de l'énergie de point 0 pour tous nos états de transition.

espèce	ET ₁	ET ₂	ET ₃	ET ₄	ET ₅ (éthyle)
ΔE^0 (meV)	74	56	82	70	222
ΔE_t (meV)	689	602	667	308	917

TAB. 8.5 – Évolution de la variation d'énergie de point 0 ΔE^0 et de l'énergie totale ΔE_t pour différentes espèces sur les chemins réactionnels. Les références pour ces énergies sont celles de C_2H_4 *gaz* et H_2 *gaz*.

L'énergie de point 0 dans nos états de transition est identique à celle obtenue pour le Pd(110), sauf pour l'ET₂ qui voit son énergie augmentée de 20 meV. La raison de cette augmentation d'énergie de point 0 pour l'ET₂ est liée à la présence d'une vibration Pd-H d'énergie importante à 1251 cm⁻¹.

La conséquence de l'augmentation d'énergie de point 0 est que l'ordre de stabilité des chemins réactionnels n'est plus modifié, mais les ET₁ et ET₃ se retrouvent légèrement éloignés en énergie.

Les propriétés d'énergie de point 0 sont très peu modifiées entre la surface Pd(110) et Pd/Ni(110), ce qui permet la comparaison directe des énergies entre ces chemins.

8.4 Étude de l'augmentation d'activité du Pd/Ni(110)

Nous avons donc obtenu un fort abaissement des barrières d'activation de première hydrogénation de l'éthylène sur Pd/Ni(110) qui est d'environ 150 meV par rapport aux surfaces Pd(110). L'abaissement de la barrière de deuxième hydrogénation est plus modéré (50 meV). De telles diminutions de barrière sont associées à un abaissement de deux ordres de grandeur des cinétiques associées à température ambiante.

Cependant, dans les surfaces appariées Pd/Ni(110) l'effet de cette augmentation d'activité peut être liée à deux effets différents : d'une part à la contraction des distances Pd-Pd dans la direction $[1 \bar{1} 0]$ et d'autre part à l'appariement des rangées.

8.4.1 Séparation des contributions

Pour trouver quel effet est majoritaire nous avons calculé le chemin de première hydrogénation (chemin limitant) dans le cas d'une surface Pd(110) dont les distances Pd-Pd sont contractées à 2.74 Å comme dans le cas des surfaces Pd/Ni(110), dans le cas similaire au chemin 1. Nous avons représenté ce chemin dans la figure 8.15.

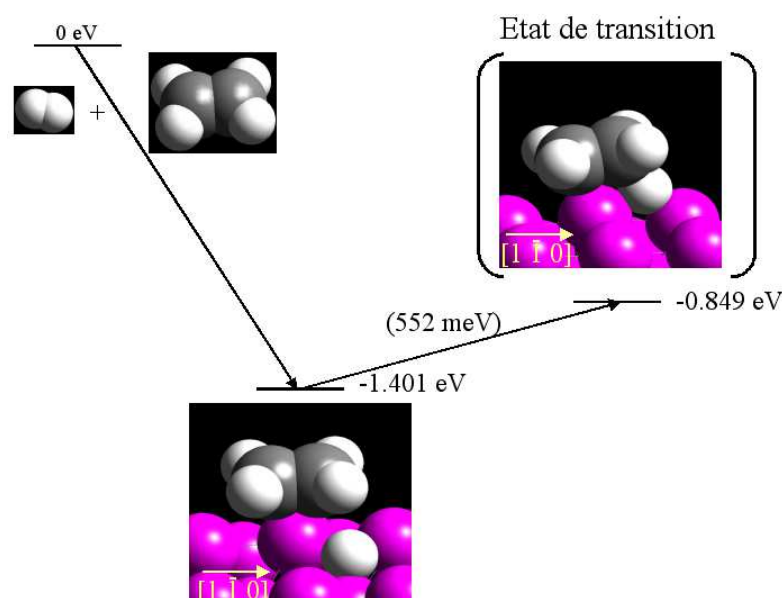


FIG. 8.15 – Chemin réactionnel 1 pour la première hydrogénation de l'éthylène sur Pd(110) avec une distance Pd-Pd de 2.74 Å dans la direction $[1 \bar{1} 0]$. Les références énergétiques sont C_2H_4 (*gaz*), H_2 (*gaz*) et Pd(110) nue.

L'adsorption pure de l'éthylène sur cette surface est légèrement plus faible de 23 meV que sur Pd(110). De plus, nous observons une diminution de barrière de première hydrogénation de 30 meV par rapport au chemin sur Pd(110), qui est très faible devant celle observée sur Pd/Ni(110). Cette augmentation de réactivité est due à une plus grande stabilisation de l'état de transition que de l'état précurseur qui contrairement à l'éthylène seul se retrouve stabilisé.

La contraction dans la direction $[1 \bar{1} 0]$ permet donc une augmentation de réactivité mais qui reste modérée devant celle observée pour les dépôts Pd/Ni(110). Cependant, elle explique aussi l'augmentation de réactivité observée pour les faibles dépôts où il y a formation d'alliage et de structures de Pd ordonnées, mais qui reste sous contrainte compressive. L'augmentation de réactivité des dépôts Pd/Ni(110) a donc une autre origine que la simple compression du Pd.

Nous avons vu que ces diminutions de barrières étaient principalement dues à la déstabilisation des réactifs (contrairement au cas que nous venons d'étudier) et principalement de l'éthylène adsorbé alors que les états de transition ne voient pas de modification de leur stabilité. Aussi, nous allons nous intéresser aux modifications de la surface Pd/Ni(110) par rapport à la Pd(110) qui induit cette déstabilisation. Nous nous intéresserons plus particulièrement au site d'adsorption Top qui voit la plus forte modification du chemin réactionnel associé.

8.4.2 Étude électronique de C₂H₄ sur Pd/Ni(110)

Nous avons vu dans l'étude de l'adsorption de l'éthylène sur Pd(110) que pour le site d'adsorption Top, deux types d'orbitales de la surface de Pd interagissaient avec l'éthylène : l'orbitale d_{z^2} avec le système π de l'éthylène et l'orbitale d_{xz} avec le système π^* . Du fait de la structure de la surface Pd/Ni(110) et par symétrie, ces interactions restent majoritaires sur cette surface. La figure 8.16 compare la structure des orbitales d_{z^2} et d_{xz} pour une surface nue de Pd/Ni(110) à une surface Pd(110).

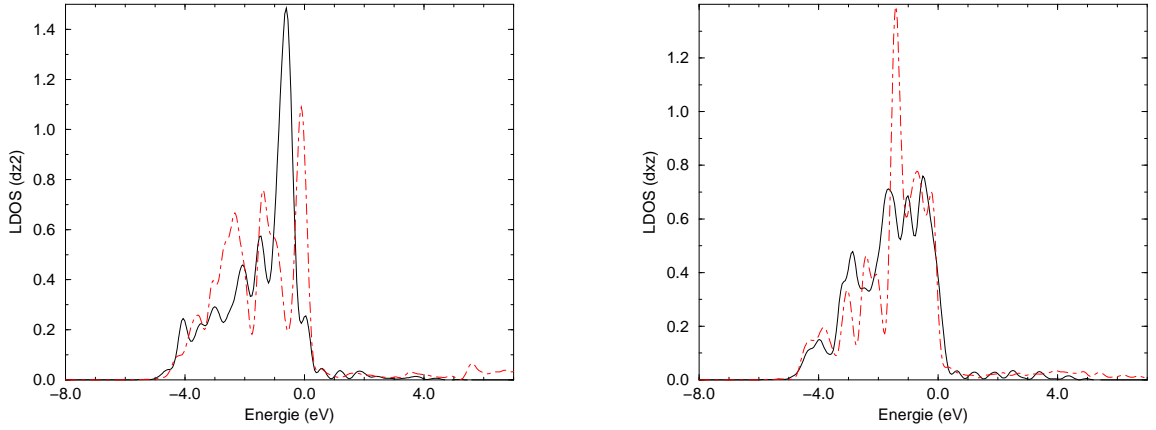


FIG. 8.16 – LDOS sur les orbitales d_{z^2} et d_{xz} pour un atome de surface de Pd/Ni(110) (trait plein) et de Pd(110) (pointillés).

On observe une forte modification de structure électronique de nos deux orbitales, mais qui est plus marquée pour la d_{z^2} . L'orbitale d_{xz} voit un pic important de LDOS disparaître vers -1.5 eV et augmenter ses contributions à plus basse énergie. Le η_1 (énergie moyenne des états occupés) de cette orbitale passe -1.603 eV sur Pd(110) à -1.699 eV sur Pd/Ni(110). Ce comportement est le comportement classique obtenu pour les surfaces Pd/Ni(110) sous contrainte compressive (voir chapitre 4) : plus la contrainte est importante plus la position moyenne de bande diminue vers les plus basses énergies (et de plus la largeur de bande augmente). On peut aussi constater que d'une part la bande associée à l'orbitale d_{xz} est peu modifiée juste en dessous du niveau de Fermi, et d'autre part une partie plus importante de la bande d_{xz} passe au dessus du niveau de Fermi que pour du Pd(110) : ces deux faits peuvent se révéler importants pour la réactivité avec la π^* .

La bande associée à l'orbitale d_{z^2} subit une modification inverse de la précédente : il y a apparition d'un pic intense vers -0.7 eV et η_1 passe de -1.756 sur Pd(110) à -1.584 eV sur Pd/Ni(110). Ce comportement est l'opposé de celui attendu comme réponse à une déformation dans la direction $[1 \bar{1} 0]$. En effet, ici la cause de cette augmentation de η_1 est l'appariement de surface qui induit la rupture avec les atomes de Pd de troisième couche qui impliquait fortement la d_{z^2} . Ainsi, la bande associée à la d_{z^2} tend à prendre la structure d'une orbitale atomique non liante caractérisée par un pic important de LDOS. Ceci induit l'augmentation de la position moyenne de bande.

La modification de position des bandes change les interactions avec l'éthylène. En première approximation la force de ces interactions est proportionnelle à l'inverse de la différence des énergies des orbitales interagissantes. Or, le système π a la symétrie pour interagir avec toutes les orbitales de la bande d_{z^2} et le π^* avec celles de la bande d_{z^2} . On a présenté les systèmes π et π^* de l'éthylène sur une surface Pd/Ni(110) dans la figure 8.17.

Le système π est peu modifié par ce changement d'interaction avec principalement des changements d'intensité des pics qui le constituent. On constate cependant une augmentation légère du nombre d'états en dessous du niveau de Fermi.

Le système π^* lui subit une translation de ces états principalement au dessus du niveau de Fermi vers les plus basses énergies. On observe aussi une non diminution ou une très légère augmentation du nombre d'états en dessous du niveau de Fermi.

La modification de ces orbitales de l'éthylène doivent être corrélées avec la modification des orbitales du métal. La comparaison entre les bandes d'orbitales d_{z^2} et d_{xz} du Pd/Ni(110) et du Pd(110) sont

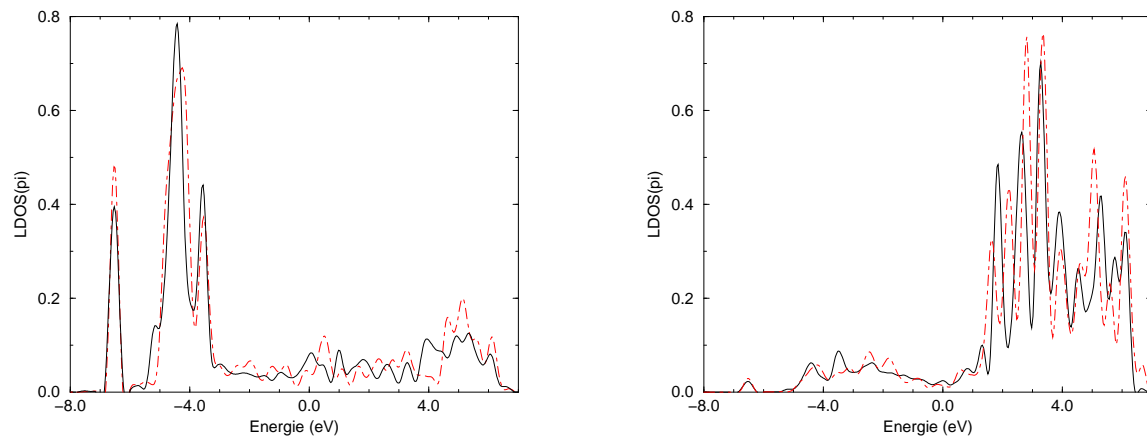


FIG. 8.17 – LDOS sur les orbitales π et π^* pour un éthylène adsorbée sur Pd/Ni(110) (en trait plein et Pd(110) (en pointillé)

présentées dans la figure 8.18.

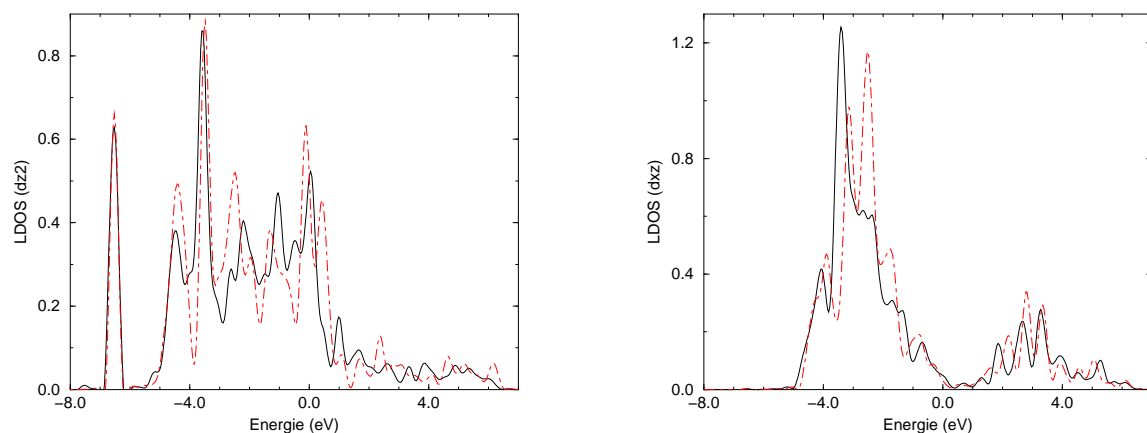


FIG. 8.18 – LDOS sur les orbitales d_{z^2} et d_{xz} d'un Pd portant un éthylène Top pour une surface Pd/Ni(110) (en trait plein et Pd(110)) par rapport à celles obtenues sur Pd(110) (en pointillé)

L'interaction du système π de l'éthylène avec la bande d_{z^2} doit être moins forte que dans le cas de la surface Pd(110). En effet, la distance entre l'orbitale π de l'éthylène (gaz) et la position moyenne de bande d_{z^2} augmente donc en approche perturbative l'interaction π - d_{z^2} , produisant un éclatement moins important. Le passage de contribution au dessus du niveau de Fermi (qui ont une contribution majoritaire sur les orbitales d_{z^2} qui sont les plus hautes en énergie) est donc moins important. On constate effectivement dans la figure 8.18 un passage moins important de contributions d_{z^2} au dessus du niveau de Fermi.

Or, les orbitales π et d_{z^2} sont des orbitales pleines donc ils s'agit d'interactions à 4 électrons qui ne sont liantes pour l'adsorption de l'éthylène que grâce au passage des contributions anti-liantes au dessus du niveau de Fermi. Si ce passage d'anti-liantes est moins fort, le caractère liant de cette interaction diminue. Ce phénomène se produit dans le Pd/Ni(110) et donc la caractère liant de l'interaction π - d_{z^2} diminue fortement.

L'interaction du système π^* de l'éthylène avec la bande d_{xz} est surprenante. En effet, la bande d'orbitales d_{xz} étant déplacée en moyenne vers les plus basses énergies, nous nous serions attendus à une interaction entre ces systèmes légèrement moins importante. Or, on observe une contribution

relativement peu modifiée de la bande π^* en dessous du niveau de Fermi et une augmentation de largeur de cette bande au dessus du niveau de Fermi : ceci est en accord plutôt avec une diminution modérée ou à une conservation de la force d'interaction, qu'avec une importante diminution.

Cependant, on peut constater (voir figure 8.16) que le nombre d'orbitales (virtuelles) juste au dessus du niveau de Fermi pour la bande d_{xz} augmente dans le Pd/Ni(110) en comparaison avec le Pd(110). Cette augmentation est un effet indirect du caractère non-liant de la d_{z^2} : du fait de cette structure particulière son nombre d'état au dessus du niveau de Fermi diminue par rapport au Pd(110), donc la d_{z^2} se charge. Par effet auto-cohérent, les autres orbitales (et en particulier la d_{xz}) se déchargent ce qui augmente le nombre d'états d_{xz} juste au dessus du niveau de Fermi.

Or, si pour deux molécules isolées une interaction orbitale vide-orbitale vide est non liante, dans le cas de surfaces métalliques ce n'est pas toujours le cas : en effet la partie de la bande d_{xz} vide peut interagir avec l'orbitale π^* vide de l'éthylène, ce qui diminue l'énergie de la contribution majoritairement d_{xz} . Or, ces orbitales d_{xz} vides sont à quelques centaines de meV au dessus du niveau de Fermi, cette interaction (relativement forte car ce sont les orbitales d_{xz} les plus proches en énergie du système π^*) peut les faire passer sous le niveau de Fermi : elles se chargent alors et apporte une contribution liante à la liaison Pd-éthylène. Ce phénomène s'oppose à la plus faible l'interaction d_{xz} avec le système π^* due à l'augmentation de l'écart énergétique moyen entre ces orbitales.

Au total, l'interaction $d_{xz}-\pi^*$ reste aussi forte ou diminue juste légèrement en raison de la plus forte interaction d_{xz} (vide)- π^* (vide) qui compense partiellement la diminution de cette interaction.

L'énergie d'adsorption de l'éthylène sur Pd/Ni(110) diminue car l'interaction $\pi-d_{z^2}$ diminue fortement du fait de l'augmentation de l'énergie de bande d_{z^2} liée à l'appariement. Les contributions au dessus de niveau de Fermi diminuent augmentant la force et le nombre d'interactions anti-liantes entre l'éthylène et le Pd, ce qui affaiblit la liaison.

On peut alors aussi comprendre la diminution de stabilité que nous avons observée lors de la contraction d'une surface Pd(110) dans la direction $[1 \bar{1} 0]$. En effet, l'effet de cette contraction va être de diminuer la position moyenne des bandes d_{xz} et d_{z^2} . Dans ce cas la bande d_{z^2} a une structure de bande "classique", donc on n'observe pas de perte de densité électronique de la d_{xz} et donc pas d'augmentation des virtuelles au dessus du niveau de Fermi. Alors, l'interaction très liante $d_{xz}-\pi^*$ diminue par éloignement énergétique.

Cependant, l'interaction $d_{z^2}-\pi$ va elle augmenter et par passage de contributions (principalement d_{z^2}) au dessus du niveau de Fermi elle va être globalement liante. Les deux phénomènes s'opposent, mais dans le cas de l'interaction $d_{xz}-\pi^*$ ce sont des orbitales très liantes que l'on perd alors que dans l'interaction $d_{z^2}-\pi$, ce sont des interactions de moins en moins fortement anti-liante que l'on perd. La perte des orbitales liantes finit par gagner sur la perte des plus faiblement antiliantes d'où une diminution de l'adsorption de l'éthylène sur le Pd(110) contracté.

8.5 Conclusion

Dans cette étude du Pd/Ni(110), nous avons vu que cette surface est associée à une forte diminution des barrières de première hydrogénation de l'éthylène allant jusqu'à 150 meV, ce qui correspond à une augmentation de la cinétique de deux ordres de grandeur par rapport au Pd(110) à température ambiante, ce qui est un peu supérieur à ce qui est trouvé expérimentalement (60 fois). La barrière de seconde hydrogénation diminue aussi dans une moindre mesure de 50 meV. Les surface Pd/Ni(110) contribuent donc doublement à l'accélération de l'hydrogénation.

Nous avons vu que cette diminution de la barrière d'activation est majoritairement la conséquence de l'appariement de la surface et non de la contraction de la surface dans la direction $[1 \bar{1} 0]$. Cependant, la contrainte compressive des Pd induite par cette contraction induit aussi une augmentation de la réactivité moindre (32 meV pour une contraction de 0.06 Å).

L'augmentation de la réactivité avec l'augmentation de contrainte compressive des Pd explique la réactivité observée pour les dépôts faibles correspondant à des alliages et des structure ordonnées $\Lambda x1$. En effet, les Pd dans ces structures se retrouvent en contrainte compressive, qui peut être très forte, particulièrement dans l'alliage limite à 0.66 M.C. : dans cet alliage, la distance Pd-Pd est de 0.62 Å. Si la diminution de barrière est linéaire en première approximation de la déformation, la barrière de première hydrogénation devrait diminuer d'environ 90 meV, ce qui correspond à une augmentation de la vitesse de réaction de 40 fois (ce qui est conforme à l'ordre de grandeur de 30 fois trouvé expérimentalement).

Mais, les mécanismes associés à ces dépôts et aux dépôts épais sont différents. Si les dépôts simplement contractés sont plus actifs, c'est par stabilisation plus importante de l'état de transition devant

l'état précurseur. Dans le cas des dépôts appariés c'est l'inverse : les états précurseurs sont beaucoup plus déstabilisés que les états de transition.

La réactivité particulière des dépôts épais et appariés est liée à la déstabilisation de l'adsorption de l'éthylène. Or, c'est la structure particulière des orbitales d_{z^2} causée par la rupture avec le Pd de troisième couche en raison de l'appariement qui est la raison de cette déstabilisation. La rupture de la liaison Pd-Pd donne à la bande d_{z^2} un caractère non-liant, qui produit une forte augmentation de sa position énergétique moyenne. La différence d'énergie de cette bande avec le système π de l'éthylène augmente amoindrissant leur interaction. Ceci diminue le nombre de contributions anti-liantes au dessus du niveau de Fermi et déstabilise la liaison Pd-éthylène.

L'énergie du précurseur augmente alors, induisant la diminution la barrière d'activation de la réaction. Ceci explique donc les propriétés exceptionnelles de ces dépôts.

Cependant, cette étude montre que les propriétés électroniques moyennes des surfaces ne sont pas des descripteurs parfaits de la réactivité. Ces propriétés moyennes ne reflètent pas la diversité de comportements possibles et différents des orbitales d. Il se peut très bien qu'en moyenne la position de bande d diminue, mais que la position d'une bande associée à une orbitale d particulière (bande d_{z^2} dans notre cas) voit sa position énergétique augmenter. Si elle se trouve être l'orbitale réactive, on retrouve un résultat différent de ce qui est prédit.

Audaces fortuna juvat

— Virgile (L'Eneide, X,244)

Ignoti nulla cupido

— Ovide (L'Art d'Aimer, III, 397)

Chapitre 9

Conclusion générale

9.1 Conclusion

Dans cette thèse nous avons étudié la contrainte induite par le dépôt d'un métal sur un autre et ses divers effets sur la structure et la réactivité de la surface. D'une part, la contrainte est une notion qui n'est pas toujours très simple à utiliser car elle donne une direction, mais aucune d'indication sur la difficulté du chemin qu'il faut suivre pour la relaxer. Pour cela, nous avons introduit la notion de diamètre apparent d'un atome sur une surface et l'énergie de contrainte. Ces deux descripteurs nous permettent d'estimer la stabilité d'une mono-couche hétéroépitaxiale et ainsi de prédire si les atomes la constituant vont rester en site ou au contraire si la surface va présenter une reconstruction.

L'exemple de la monocouche épitaxiale idéale de Pd déposée sur Ni(110) nous a montré que la mono-couche pouvait être éloignée de la structure des surfaces réellement observées. Ces surfaces reconstruisent, pour un taux de couverture suffisant en Pd, dans des structures périodiques qui optimisent la libération de la contrainte épitaxiale. Nous avons vu qu'il était possible de corriger les limites imposées par la considération d'un feuillet fini et de tenir compte de la relaxation à longue distance dans la masse du substrat métallique.

Aussi, afin d'aller au delà des modèles de dépôts simples, nous avons voulu déterminer la structure des surfaces expérimentales d'alliage, de surfaces ordonnées ou d'autres structures appariées et construire leur diagramme de phase de manière à déterminer quelles phases étaient stables. Nous avons trouvé que les phases stables étaient en fin de compte souvent des surfaces peu contraintes : une contrainte épitaxiale forte a pour conséquence première de restructurer la surface de manière à la minimiser. La contrainte résiduelle dans ces surfaces reste toujours faible.

Parmi ces structures, nous nous sommes intéressés au dépôt de 4 mono-couches, le plus actif mais aussi le plus complexe. La structure trouvée 11x2 par les expérimentateurs était aux limites de notre méthode de calcul. Cependant, nous l'avons simulé malgré une maille élémentaire contenant 190 atomes métalliques : après une utilisation intensive de calculs numériques, nous avons enfin obtenu une structure convergée. Mais, un calcul reste une vue de l'esprit tant qu'il n'est pas confronté à l'expérience, ce que l'équipe de Cristallographie de Grenoble nous a permis de faire avec succès par diffraction X en incidence rasante.

Cette structure particulière est très complexe, les atomes de ce dépôt de Pd présentant une coordination et une structure éloignée du classique Pd massif cubique face centrée. Nous avons donc étudié les propriétés de ce dépôt et les raisons qui le conduisaient à cette structure étrange. Le résultat fut que ce dépôt avait toutes les caractéristiques d'une phase instable du Pd quasiment au point de transition du chemin permettant de passer d'une surface (110) vers une surface (100). Cette phase instable est stabilisée par l'épitaxie sur le Ni, l'appariement permettant de réaugmenter la coordination des atomes de Pd sur ce chemin.

Les structures de ces surfaces étant décrites, il est alors intéressant de tenter de comprendre leur réactivité pour l'hydrogénation de l'éthylène. Cependant, il était nécessaire d'étudier en premier la surface de Pd(110), qui est une excellente référence pour les dépôts de Pd. Or, les premières études d'adsorption de cette surface qui étaient sensées être de routine se montrèrent plus complexes : les sites d'adsorption trouvés étaient différents de ceux proposés expérimentalement. Après une simulation des spectres HREELS et une comparaison directe avec les spectres expérimentaux, le désaccord apparent entre expérience et théorie disparaît et conduit à une nouvelle interprétation des sites d'adsorption et de co-adsorption de l'éthylène sur les surfaces Pd(110).

Ces difficultés aplanies nous nous sommes concentrés sur la détermination des chemins réactionnels sur Pd(110) puis sur Pd déposé sur Ni(110), en faisant attention aux corrections de point 0 qui peuvent être très importantes pour ce type de réaction. Nous avons trouvé deux manières selon lesquelles la barrière de première hydrogénation peut être abaissée : soit par contrainte compressive sur le Pd qui conduit à la stabilisation plus importante de l'état de transition que des états précurseurs. Mais, cet abaissement reste faible et de l'ordre de la dizaine de meV. L'autre moyen d'augmenter la réactivité est l'appariement des Pd de surface qui en raison de la structure électronique particulière de la d_{z^2} , déstabilise beaucoup plus l'état précurseur que l'état de transition. Ceci induit une diminution importante de la barrière de première hydrogénation (150 meV). Une telle diminution de barrière explique la très grande activité catalytique des dépôts épais et a priori pour tous les dépôts épais où il y a conservation de l'appariement de surface : les dépôts supérieurs à 4M.C. (5-8 M.C.), peuvent être intéressants aussi du point de vue réactivité même s'ils ne présentent pas l'ondulation dans la direction $[1 \bar{1} 0]$.

Ainsi, l'importante augmentation d'activité des dépôts catalytiques est associée plutôt au changement de structure de la surface de Pd, qu'à la contrainte résiduelle de la surface. La contrainte n'a un effet qu'indirect sur la réactivité en provoquant la reconstruction : il faut donc faire attention aux règles simples qui relient réactivité et contrainte qui pour certains systèmes ne peuvent pas marcher.

9.2 Perspectives

Dans cette thèse, nous avons étudié de manière poussée les surfaces de Pd déposé sur Ni(110) et nous avons constaté la richesse de leurs propriétés. Leur activité catalytique est exceptionnelle, mais le dernier point qu'il resterait à vérifier est la conservation de la sélectivité d'hydrogénation observée pour le butadiène comme sur le Pd(110).

Une autre perspective est de développer le modèle J de manière à pouvoir étudier les relaxations à longue portée qui doivent être prises en compte pour calculer de manière propre les familles de structures, les interactions élastiques entre adsorbats sur la surface, etc...

Enfin, une perspective pourrait être une étude directe de la cinétique de la réaction d'hydrogénation en utilisant des simulations Monte Carlo cinétique qui permettraient d'accéder à tous les paramètres cinétiques de la réaction.

Acta est fabula

— Pleindastus (La serpe d'or)

Alea jacta est

— Suétone (Caesar, 32)

Nunc est bibendum

— Horace (Ode, I, 37, 1)

Bibliographie

- [1] J. A. Rodriguez and W. Goodman, *J. Phys. Chem.* **95**, 4196 (1991).
- [2] J. A. Rodriguez, *Surf. Sci.* **345**, 347 (1996).
- [3] J. A. Rodriguez, *Eterogeneous Chem. Rev.* **3**, 17 (1996).
- [4] J.-M. Roussel, A. Saúl, and G. Trégliia, *Phys. Rev. B* **55**, 10931 (1997).
- [5] I. Meunier *et al.*, *Phys. Rev. B* **59**, 10910 (1999).
- [6] B. Hammer and J. Nørskov, in *Advances in Catalysis* (Bruce C. Gates, Helmut Knozinger eds., San Diego : Academic Pres, 2000), Vol. 45, p. 71.
- [7] F. Besenbacher, L. Pleth Nielsen, and P. T. Sprunger, *The chemical physics of solid surfaces* (D.A. King and D.P. Woodruff, Eds., Elsevier, Amsterdam, 1997), Vol. 8, Chap. 6.
- [8] S. Ferrer *et al.*, *Phys. Rev. B* **56**, 9848 (1997).
- [9] J.-C. Bertolini, *Surface Reviews and Letters* **3**, 1857 (1996).
- [10] H. Brune, H. Röder, C. Boragno, and K. Kern, *Phys. Rev. B* **49**, 2997 (1994).
- [11] H. Brune, M. Giovannini, K. Bromann, and K. Kern, *Nature* **394**, 451 (1998).
- [12] i. J.-C. Bertolin *et al.*, *Surf. Sci.* **331-333**, 651 (1995).
- [13] L. Porte, M. Phaner-Goutorbe, J. Guigner, and J.-C. Bertolini, *Surf. Sci.* **424**, 262 (1999).
- [14] J.-C. Bertolini, *Applied Catalysis A* **191**, 15 (2000).
- [15] M. Abel, Y. Robach, J.-C. Bertolini, and L. Porte, *Surf. Sci.* **1**, 454 (2000).
- [16] M. Born and J. R. Oppenheimer, *Ann. Physik* **84**, 457 (1927).
- [17] P. Hohenberg and W. Khon, *Phys. Rev. B* **136**, 864 (1964).
- [18] W. Khon and L. J. Sham, *Phys. Rev. A* **140**, 1133 (1965).
- [19] E. P. Wigner, *Trans. Faraday Soc.* **34**, 678 (1938).
- [20] S. H. Vosko, L. Wilk, and M. Nusair, *Can. J. Phys.* **58**, 1200 (01980).
- [21] J. P. Perdew and A. Zunger, *Phys. Rev. B* **23**, 5048 (1981).
- [22] J. P. Perdew *et al.*, *Phys. Rev. B* **46**, 6671 (1992).
- [23] J. P. Perdew and Y. Wang, *Phys. Rev. B* **33**, 8800 (1986).
- [24] A. D. Becke, *Phys. Rev. A* **38**, 3098 (1988).
- [25] A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **104**, 1040 (1996).
- [26] J. C. Phillips and L. Kleinman, *Phys. Rev.* **116**, 287 (1959).
- [27] N. Trouillier and J. L. Martins, *Phys. Rev. B* **43**, 1993 (1991).
- [28] D. Vanderbilt, *Phys. Rev. B* **32**, 8412 (1985).
- [29] C. Cohen-Tannoudji, B. Diu, and F. Laloë, *Mécanique quantique* (Hermann, 75015 Paris, 1994).
- [30] H. J. Monkhorst and J. D. Pack, *Phys. Rev. B* **18**, 5897 (1978).
- [31] G. Kresse and J. Hafner, *Phys. Rev. B* **49**, 14251 (1994).
- [32] G. Kresse and J. Furthmüller, *Comput. Mat. Sci.* **6**, 15 (1996).
- [33] G. Kresse and J. Furthmüller, *Phys. Rev. B* **54**, 11169 (1996).
- [34] N. D. Mermin, *Phys. Rev. A* **137**, 1441 (1965).
- [35] D. M. Ceperley and B. J. Alder, *Phys. Rev. Lett.* **45**, 566 (1980).
- [36] D. Vanderbilt, *Phys. Rev. B* **41**, 7892 (1990).

- [37] M. Methfessel and A. T. Paxton, Phys. Rev. B **40**, 3616 (1989).
- [38] J. Stich, R. Car, M. Parrinello, and S. Baroni, Phys. Rev. B **39**, 1997 (1989).
- [39] M. J. Gillian, J. Phys. Condens. Matter **2**, 689 (1989).
- [40] T. Arias, M. Payne, and J. D. Joannopoulos, Phys. Rev. Lett. **69**, 1077 (1992).
- [41] M. P. Teter, M. Payne, and D. C. Allan, Phys. Rev. B **40**, 12255 (1989).
- [42] R. P. Feynman, Phys. Rev. **56**, 340 (1939).
- [43] P. Pulay, Chem. Phys. Lett. **73**, 393 (1980).
- [44] D. Loffreda, D. Simon, and P. Sautet, Chem. Phys. Lett. **291**, 15 (1998).
- [45] K. J. Laidler and M. C. King, J. of Phys. Chem. **87**, 2657 (1983).
- [46] M. A. van Daelen, Y. S. Li, J. M. Newsam, and R. A. van Santen, J. of Chem. Phys. **100**, 2279 (1996).
- [47] D. G. Truhlar, B. C. Garrett, and S. J. Klippenstein, J. of Phys. Chem. **100**, 12771 (1996).
- [48] W. H. Press, B. Flannery, S. Teukolsky, and W. Vetterling, *Numerical recipes* (Cambridge University Press, New York, USA, 1986).
- [49] G. Mills, H. Jonsson, and K. W. Jacobsen, Surf. Sci. **324**, 305 (1995).
- [50] H. Jonsson, G. Mills, and K. W. Jacobsen, *Classical Quantum Dynamics in condensed phase simulations* (World Scientific, USA, 1998).
- [51] R. C. Weast, *Handbook of Chemistry and Physics* (CRC Press, 18901 Cranwood Parkway, Cleveland, Ohio 44128, 1976).
- [52] J. E. Demuth, P. M. Marcus, and D. W. Jepsen, Phys. Rev. B **11**, 1460 (1975).
- [53] M. Skottke *et al.*, J. Chem. Phys. **87**, 6191 (1987).
- [54] D. L. Adams *et al.*, Phys. Rev. Lett. **49**, 669 (1982).
- [55] M. L. Xu and S. Y. Tong, Phys. Rev. B **31**, 6332 (1985).
- [56] J. R. Noonan and H. L. Davis, Bull. Am. Phys. Soc. **26**, 224 (1981).
- [57] H. Ibach, Surf. Sci. Rep. **29**, 193 (1997).
- [58] J.-S. Filhol, D. Simon, and P. Sautet, Surf. Sci. **472**, L139 (2001).
- [59] P. Hermann, D. Simon, and B. Bigot, Surf. Sci. **350**, 301 (1996).
- [60] P. J. Feibelman, Phys. Rev. B **51**, 17867 (1995).
- [61] P. J. Feibelman, Phys. Rev. B **56**, 2175 (1997).
- [62] F. R. N. Nabarro, *Theory of cristal dislocations* (Dover books, Minolea, N.Y., 11501 USA, 1987).
- [63] L. Magaud, S. J. Sferco, and A. Pasturel, Phys. Rev B **60**, 6034 (1999).
- [64] J. Hamilton and S. Foiles, Phys. Rev. Lett. **75**, 882 (1995).
- [65] V. Ledentu *et al.*, Phys. Rev. B **57**, 12482 (1998).
- [66] B. Hammer and J. K. Nørskov, Nature **376**, 238 (1995).
- [67] A. Ruban *et al.*, J. Molecular Catalysis **115**, 421 (1997).
- [68] M. Mavrikakis, B. Hammer, and J. K. Nørskov, Phys. Rev. Lett. **81**, 2819 (1998).
- [69] V. Pallassana and M. Neurock, J. Catal. **191**, 301 (2000).
- [70] V. Pallassana, M. Neurock, L. B. Hansen, and J. K. Nørskov, J. Chem. Phys. **112**, 5435 (2000).
- [71] E. M. Stuve and R. J. Madix, J. Chem. Phys. **89**, 105 (1985).
- [72] M. A. Chesters, G. S. McDougall, M. E. Pemble, and N. Sheppard, Appl. Surf. Sci. **22**, 369 (1985).
- [73] M. Nishijima, T. Sekitani, J. Yoshinobu, and M. Onchi, Surf. Sci. **242**, 493 (1991).
- [74] H. Okuyama *et al.*, Chem. Phys. Lett. **310**, 451 (1999).
- [75] H. Okuyama *et al.*, J. of Chem. Phys. **112**, 5948 (2000).
- [76] S. Ichihara *et al.*, Chem. Lett. **2**, 112 (2000).
- [77] C. Minot and A. Markovits, J. of Mol. Struct. (Theochem) **424**, 119 (1998).
- [78] V. Pallassana *et al.*, Phys. Rev. B **60**, 6146 (1999).

- [79] P. Sautet, in *Stress and Strain in epitaxy : theoretical concepts, measurements and applications*. (Margrit Hanbücken and Jean Paul Deville Eds., North-Holland, Amsterdam, 2001).
- [80] A. Fahmi and R. A. van Santen, J. Phys. Chem. **100**, 5676 (1996).
- [81] F. Mittendorfer and J. Hafner, Surf. Sci. **472**, 133 (2001).
- [82] T. Shimanouchi, *Tables of Molecular Vibrational Frequencies* (NSRDS-NBS, U.S., 1972).
- [83] W. Dong *et al.*, Surf. Sci. **411**, 123 (1998).
- [84] S. Ichihara *et al.*, . Electron Spec. Relat. Phenom., **88/91**, 1003 (1998).
- [85] M. Neurock, J. Phys. Chem. **104**, 11127 (2000).
- [86] M. Neurock, P. D. Venkataraman, and R. A. van Santen, J. Am. Chem. Soc. **122**, 1150 (2000).
- [87] J. Huriuti, Trans. Faraday Soc. **30**, 1164 (1938).
- [88] A. Farkas and L. Farkas, J. Am. Chem. Soc. **60**, 22 (1938).
- [89] F. Zaera and F. Somorjai, J. Am. Chem. Soc. **106**, 2288 (1984).
- [90] T. P. Beebe and J. T. Yates, J. Phys. Chem. **91**, 54 (1987).
- [91] P. Cremer, X. Su, Y. R. Shen, and G. A. Somorjai, J. Chem. Soc., Faraday Trans. **1993**, 3671 (1993).
- [92] P. S. Cremer, X. Su, Y. R. Shen, and G. A. Somorjai, J. Am. Chem. Soc. **118**, 2942 (1996).
- [93] P. S. Cremer, X. Su, Y. R. Shen, and G. A. Somorjai, Catal. Lett. **40**, 143 (1996).
- [94] V. Ledentu, W. Dong, and P. Sautet, J. Am. Chem. Soc. **122**, 1796 (2000).